# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 AVRIL 1938.

PRÉSIDENCE DE M. AIMÉ COTTON.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PÉTROGRAPHIE. — Migration d'acide phosphorique, consécutive de la décalcification des craies phosphatées à Belemnitella quadrata du Nord de la France. Note de M. LUCIEN CAYEUX.

L'attaque prolongée des craies phosphatées, par une eau faiblement acidulée, libère tous les éléments phosphatés et engendre un sable brunâtre, groupant la totalité des produits insolubles et peu solubles. C'est par un processus analogue que la craie phosphatée à Belemnitella quadrata a été partiellement convertie en sable phosphaté très riche, exploité au début de la mise en valeur de nos gisements du Nord de la France.

Cet enrichissement naturel des craies phosphatées a toujours été expliqué par une concentration des matériaux phosphatés, débarrassés de leur gangue crayeuse, phénomène n'impliquant aucune remise en solution de l'acide phosphorique. Pour mieux dire, la question de cette migration, par voie chimique, ne s'est jamais posée, semble-t-il, aux géologues qui ont étudié le mécanisme de la décalcification des craies phosphatées. Or deux ordres de faits établissent, sans la moindre ambiguité, que, parallèlement à la concentration des grains, il s'est produit un déplacement d'acide phosphorique, qui est loin d'être négligeable.

1° L'étude micrographique des craies phosphatées nous apprend qu'une foule de Foraminifères, libres ou inclus dans des grains phosphatés, sont encore pourvus de leur coquille. Qu'advient-il de cette coquille calcaire, sous l'influence de la décalcification qui a transformé les craies en sables, et, d'une façon plus générale, quel sort est réservé aux débris organiques calcaires, non épigénisés, mais enrobés dans du phosphate de chaux?

Des Foraminifères, en proportion très élevée, servant de noyaux à des grains phosphatés, ont conservé leur coquille, parfaitement individualisée, sans la moindre modification apparente en lumière blanche, bien qu'elle soit invariablement phosphatisée. Quant aux autres débris, ils ont été envahis par le phosphate de chaux, dans une mesure impossible à fixer. Chose certaine, il en est de nombreux, tout entiers épigénisés, qui ne le sont que peu ou point dans la craie. C'est ainsi qu'on peut observer des plaques d'Oursins, au réseau conservé, qui, restées calcaires dans la craie phosphatée, sont entièrement minéralisées dans les sables. Règle absolue, cette épigénie, consécutive de la décalcification de la craie, a donné naissance à du phosphate de chaux, dénué d'action sur la lumière polarisée. Seule, l'enveloppe des grains, à structure concentrique, est cristalline, c'est-à-dire qu'elle est restée ne varietur.

En sorte que les sables phosphatés représentent quelque chose de plus qu'un simple résidu de décalcification. Au lieu d'être dissous, ou de conserver leur composition originelle, les débris organiques calcaires englobés dans du phosphate de chaux ont été phosphatisés dans une large mesure, et des grains de craie, protégés par une gaine phosphatée, ont subi le même sort. Il s'ensuit qu'une quantité notable de phosphate de chaux a été remise en mouvement, et qu'il en est résulté des phénomènes d'épigénie, pour ainsi dire sur place.

2º A cet épisode de l'histoire des phosphates de la craie à B. quadrata du Bassin de Paris, se rattache une modification plus ou moins profonde des parois des poches de sables phosphatés. Constituées par de la craie blanche à Micraster cor anguinum, lorsque la décalcification a atteint le substratum de la craie phosphatée, ces parois sont transformées, ou non, au contact et au voisinage des sables, sans que je puisse dire à quelle distance la modification s'est arrêtée latéralement. Celle-ci consiste en une minéralisation fort irrégulière de la craie blanche. Le phosphate de chaux a pénétré dans les chambres de Foraminifères, il a fait subir un commencement d'épigénie à des prismes d'Inocérames, et il s'est infiltré dans la gangue crayeuse, pour y engendrer des rudiments microscopiques de concrétions, ou des rognons, mesurant jusqu'à un demi-centimètre et plus. Aucune règle apparente ne préside à la distribution de ce phosphate qui, à peine représenté dans une coupe mince, s'observe un peu partout dans une autre, tirée du même échantillon. On peut affimer que dans tous les cas observés, il y a épigénie et jamais remplissage de vides, cette épigénie restant toujours très partielle.

Bref, il ressort en toute clarté, de l'analyse des craies phosphatées à Bélemnitelles, et des sables qui en procèdent par décalcification, que la genèse de ces sables est l'œuvre de deux phénomènes foncièrement différents, l'un physique et l'autre chimique: 1° une décalcification incomplète entraînant un grand enrichissement du produit; 2° une phosphatisation des parties calcaires qui auraient échappé à la dissolution. Par voie de conséquence, la genèse des sables phosphatés, beaucoup moins simple qu'on ne l'avait admis, comporte une remise en solution de l'acide phosphorique, dans une mesure des plus appréciables.

PHOTOMÉTRIE PHYSIQUE. — Sur un appareil comparateur des flux lumineux des sources de lumière. Note de M. André Blondel.

Dans le but d'introduire en photométrie le flux lumineux comme grandeur fondamentale, j'ai réalisé autrefois diverses méthodes de mesure du flux lumineux total émis d'une source de lumière (1). Dans l'une de ces méthodes (2), la source était introduite dans un globe opale parfaitement diffusant, entouré d'une sphère opaque percée de deux ouvertures opposées limitées à des méridiens (3). Les rayons diffusés à travers les fuseaux sont renvoyés par un miroir elliptique à axe horizontal ayant un de ses foyers au centre de la sphère, et l'autre assez éloigné pour qu'on puisse y placer l'écran photométrique. En vertu du principe de la conservation du flux, l'éclat moyen de la surface diffusante est proportionnel au flux de la source (sauf une partie du flux réfléchi dans le globe, absorbée par la source); et dans le cas d'une lampe à incandescence, on pourrait donner à celle-ci une rotation rapide autour de l'axe vertical.

Ulbricht (\*) partant de la même idée, a ensuite remplacé le globe

<sup>(1)</sup> Andre Blondel, Comptes rendus, 120, 1895, p. 311 et 550 et, avec plus de détails, L'Éclairage Électrique, 2, 1895, p. 395, et 3, p. 557, 546, 538 et 583.

<sup>(2)</sup> André Blondel, L'Éclairage Électrique, 3, 1895, p. 542-546.

<sup>(2)</sup> Par suite de la forme du miroir, on doit faire subir des corrections à la forme des ouvertures des fuseaux, qui ne sont donc pas contenues exactement dans des plans méridiens.

<sup>(\*)</sup> R. Ulbricht, E. T. Z., 21, 1900, p. 595; 26, 1905, p. 512; 27, 1906, p. 53, 803; 28, 1907, p. 777; 30, 1909, p. 322. La sphère d'Ulbricht était un simple globe en verre opalin. Je l'ai remplacée par une grande sphère métallique coupée en deux moitiés, blanche intérieurement. Depuis lors on a construit de grande sphères en plâtre.

diffusant transparent par un globe diffusant opaque, éclairant par réflexion un plan d'épreuve découpé dans la surface de cette sphère et protégé contre les rayons directs de la source par un petit écran opaque, qui n'introduit qu'une faible erreur. De tels intégrateurs optiques sont encombrants et exigent des comparaisons visuelles fatigantes.

Les progrès réalisés depuis quelques années dans les surfaces photoélectriques ou piles photovoltaïques, n'exigeant que des mesures galvanométriques, permettent, sous une forme beaucoup plus condensée, d'intégrer le flux lumineux d'une source quelconque symétrique ou dissymétrique, en faisant tourner (à la vitesse de quelques tours par seconde) par un petit moteur électrique, autour d'un axe vertical rencontrant la source, un élément de surface sphérique 1, de très faible ouverture en azimut (pour réduire l'effet des réflexions), compris entre deux plans méridiens (5), recouvert de la préparation photovoltaïque (6) et équilibré par un secteur métallique inactif.

Les bornes du galvanomètre à oscillation lente peuvent être reliées, par des balais frottant sur les bagues collectrices isolées, à l'élément photoélectrique, au moyen de connexions très peu résistantes.

Pour éviter l'échauffement de la surface photovoltaïque, on allume la lampe seulement pendant la mesure et l'on peut éventuellement refroidir la surface par un ventilateur.

Pour éviter les erreurs provenant des rayons résléchis, le vernis de la surface photovoltaïque doit être dépoli et éventuellement recouvert d'une légère étoffe noire (tulle).

La différence entre la courbe de sensibilité de la pile et celle de l'œil moyen peut être corrigée par un vernis sélectif. L'appareil est d'ailleurs prévu pour la comparaison rapide entre des sources ayant sensiblement la même température de couleur, par exemple, pour l'étalonnage rapide des lampes à incandescence dans une fabrication courante.

<sup>(5)</sup> Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que la surface comprise entre les deux plans méridiens soit sphérique, pourvu qu'elle soit limitée par deux plans méridiens.

<sup>(6)</sup> Formée par exemple, dans les piles photoélectriques actuelles, d'une lame de fer recouverte de sélénium et d'une couche d'argent projetée par bombardement cathodique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les problèmes du type de Dirichlet. Note (') de M. Georges Giraud.

La méthode résumée dans une Note récente (2) peut être adaptée aux problèmes du type de Dirichlet, et il en résulte quelques compléments des résultats antérieurement annoncés.

Considérons dans l'espace euclidien à m dimensions un domaine borné  $\mathcal{O}$ ; sa frontière  $\mathcal{S}$  remplit les conditions énoncées dans la Note précédente, dont nous reprenons les notations. L'équation du type elliptique

$$fu=f$$

remplit aussi les conditions de cette même Note. Nous nous plaçons d'abord dans le cas où ni les coefficients de u et de ses dérivées, ni le second membre f ne sont discontinus; nous supposons ici qu'on a identiquement  $a_{\alpha,\beta} = a_{\beta,\alpha}$ . On donne, d'autre part, la fonction  $\varphi$ , continue sur  $\mathcal{S}$ , à laquelle doit se réduire sur  $\mathcal{S}$  la fonction u continue dans  $\mathcal{O} + \mathcal{S}$  et assujettie dans  $\mathcal{O}$  à la condition (1).

Pour cela posons, pour toute fonction  $v(x_1, \ldots, x_m)$  telle que l'intégration soit possible,

(2) 
$$\operatorname{moy}[\varphi(\mathbf{X}), \mathbf{R}; \lambda, q] = \frac{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)\lambda^{q}}{\frac{m}{2\pi^{2}\Gamma(q)\mathbf{R}^{\lambda}}} \int_{\mathbf{L}(\mathbf{X}, \mathbf{A}) < \mathbf{R}}^{(m)} \varphi(\mathbf{A})\mathbf{L}^{\lambda - m}(\mathbf{X}, \mathbf{A}) \log^{q - 1} \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{L}(\mathbf{X}, \mathbf{A})} d\mathbf{V}_{\mathbf{A}};$$

R,  $\lambda$  et q sont positifs; la notation rappelle que, comme il a été indiqué dans la Note précédente, il s'agit d'une certaine moyenne de v. Introduisons les fonctions

(3) 
$$a_{\alpha,\beta}^{\star}(X,\Xi) = \text{moy}[a_{\alpha,\beta}(\Xi), L(X,\Xi); \lambda, q] \quad (\lambda > 1, q \ge 3),$$

dont le déterminant sera  $D^*$ , et le mineur algébrique de  $a_{\alpha,\beta}^*$  dans ce déterminant sera  $D^*A_{\alpha,\beta}^*$ . Formons d'autre part une fonction  $w(\Xi)$  qui jouisse des propriétés indiquées dans la Note précédente; en outre, ses dérivées secondes doivent être continues en tout point de  $\omega$ , et leurs valeurs absolues doivent être inférieures à  $Q_+\omega(w)/w$ , où  $Q_+$  est une constante positive, et  $\omega$  est une fonction croissante, telle que  $\omega(t)/t$  soit sommable dans un

<sup>(1)</sup> Séance du 20 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 206, 1938, p. 1157-1160.

intervalle commençant à zéro; comme antérieurement,  $\omega$  peut être formé au moyen de la transformation (2), appliquée à des fonctions de m-1 variables. De  $\omega$  déduisons comme antérieurement les fonctions k et  $c_{\alpha}$ , et posons

$$\begin{split} &\Lambda_{1} \dot{=} \sqrt{\Sigma_{\alpha,\beta} \Lambda_{\alpha,\beta}^{*} \times (x_{\alpha} - \xi_{\alpha}) (x_{\beta} - \xi_{\beta})}, \\ &\Lambda_{2} = \sqrt{\Lambda_{1}^{2} + 4w(\Xi) \frac{k(\Xi) - \Sigma_{\alpha} x_{\alpha} c_{\alpha}(\Xi)}{\Sigma_{\alpha,\beta} a_{\alpha,\beta}^{*} c_{\alpha}(\Xi) c_{\beta}(\Xi)}}, \\ &H_{1}(X,\Xi) \sqrt{D^{*}} = \Psi(\Lambda_{1}) - \dot{\Psi}(\Lambda_{2}). \end{split}$$

Une certaine fonction H, qui peut être prise identique à  $H_1$  quand  $L(X, \Xi)$  et  $w(\Xi)$  sont inférieurs à certaines constantes positives, est telle que si l'on pose

$$u(\mathbf{X}) = -\int_{\omega}^{(m)} \mathbf{H}(\mathbf{X}, \mathbf{A}) \, \rho(\mathbf{A}) \, d\mathbf{V}_{\mathbf{A}} - \int_{\mathbf{S}}^{(m-1)} \mathbf{\Sigma}_{\alpha, \beta} \, a_{\alpha, \beta}(\mathbf{A}) \, \mathbf{w}_{\beta}(\mathbf{A}) \, \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{X}, \mathbf{A})}{\partial a_{\alpha}} \, \sigma(\mathbf{A}) \, d\mathbf{S}_{\mathbf{A}},$$

la condition (1) et la condition à la frontière se traduisent par un système de deux équations intégrales

$$\begin{split} &\rho(Y - \int_{\varpi}^{(m)} \mathbf{K}_{1,1}(\mathbf{X}, \mathbf{A}) \, \rho(\mathbf{A}) \, d\mathbf{V}_{\mathbf{A}} - \int_{\Im}^{(m-1)} \mathbf{K}_{1,2}(\mathbf{X}, \mathbf{B}) \, \sigma(\mathbf{B}) \, d\mathbf{S}_{\mathbf{B}} = f(\mathbf{X}), \\ &\sigma(\mathbf{Y}) - \int_{\varpi}^{(m)} \mathbf{K}_{2,1}(\mathbf{Y}, \mathbf{A}) \, \rho(\mathbf{A}) \, d\mathbf{V}_{\mathbf{A}} - \int_{\Im}^{(m-1)} \mathbf{K}_{2,2}(\mathbf{Y}, \mathbf{B}) \, \sigma(\mathbf{B}) \, d\mathbf{S}_{\mathbf{B}} = \phi(\mathbf{Y}), \end{split}$$

où les quatre noyaux  $K_{\alpha,\beta}$  admettent les limitations indiquées antérieurement dans une autre question (³), et même, en ce qui concerne  $K_{2,4}$ , une limitation meilleure. Ce système obéit donc aux théorèmes de Fredholm. Il est douteux que ce système équivaille au problème traité, mais cette difficulté peut être surmontée par la même voie que pour l'autre type de condition à la frontière (³). Pour tous les problèmes qui ne diffèrent entre eux que par les données f et  $\varphi$ , la discussion se ramène à celle d'une équation de Fredholm. Si chacun de ces problèmes est compatible, il y a une fonction de Green, et celle-ci est dérivable par rapport au second point dans toute direction, pourvu que ce second point appartienne à  $\Im$ ; la solution, nécessairement unique, de chacun de ces problèmes s'exprime comme dans les cas traités antérieurement. Si au contraire ces problèmes ne sont pas tous compatibles, les solutions du problème adjoint homogène sont dérivables dans toute direction quand le point variable est sur  $\Im$ , et les conditions de compatibilité s'expriment comme antérieurement.

Ces résultats s'étendent à certains cas où les données ne sont pas toutes

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 205, 1937, p. 1340-1343.

continues. Pour l'équation (1), nous admettons les mêmes discontinuités qu'à propos du problème traité dans la Note précédente, et les mêmes conditions qu'alors suppléent à cette équation, qui disparaît en tout point de discontinuité. La fonction  $\varphi$  donnée sur S est continue en tout point de  $S - \Sigma_{n \geq 2} \mathcal{M}_n$ , et son quotient par  $-\log r_2 + \Sigma_{n \geq 3} r_n^{2-n}$  tend vers zéro quand le diviseur augmente indéfiniment; la condition  $u = \varphi$  n'est exigée qu'aux points de  $S - \Sigma_{n \geq 2} \mathcal{M}_n$ . Le problème étant ainsi posé, les conclusions de la discussion sont les mêmes qu'en l'absence de toute discontinuité.

Une proposition déjà établie dans un cas moins général (\*) peut être étendue aux équations considérées ici :

Supposons qu'on ait partout c = 0 et  $f \le 0$ ; supposons en outre qu'une solution u de l'équation (1) atteigne un minimum nul en un point Y ou  $(y_1, \ldots, y_m)$ , situé sur S. Soient  $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$  les coefficients de direction d'une demi-droite donnée, issue de Y et non tangente à S et qui pénètre dans O. Alors la plus petite des limites de  $u(y_1 + \lambda_1 t, \ldots, y_m + \lambda_m t)|t$ , quand t tend vers zéro par valeurs positives, est positive, si elle existe, à moins que u ne soit identiquement nul.

La démonstration commence par une transformation ponctuelle, qui ramène notre question à une autre du même type, le point transformé de Y étant à considérer comme point de  $\mathfrak{M}_m$ . Cette transformation est choisie de façon que le transformé de Y soit l'origine des coordonnées, et qu'un certain voisinage de l'origine dans la variété  $x_m = 0$  appartienne au domaine transformé de  $\mathfrak{O}$  (cette variété est donc tangente à la frontière); ce résultat s'obtient par un nouvel emploi de l'opération (2). Après cela, la démonstration s'achève comme dans les cas déjà traités.

De cette proposition résultent des conséquences pour certains problèmes du type considéré dans la Note précédente.

MÉCANIQUE. — Formules asymptotiques concernant les oscillations de relaxation. Note (1) de M. Jules Haag.

1. J'ai indiqué (²) le principe d'une méthode permettant d'obtenir des développements asymptotiques concernant les oscillations de relaxation. Voici les résultats concrets que m'a donnés cette méthode.

<sup>(4)</sup> Bull. Société Math., 61, 1933, p. 1-54, spécialement Chap. IV, § 3.

<sup>(1)</sup> Séance du 20 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 204, 1937, p. 932.

Je me bornerai ici à considérer le cas où la fonction  $\lambda$  est une fonction impaire, admettant un seul minimum pour x > 0. Autrement dit, avec les notations de ma précédente Note, il y a, à droite de Oy, un seul arc de première espèce et un seul arc de seconde espèce, séparés par le point-frontière A.

2. Soient (a, b) les coordonnées de A. Si l'on pose  $x = a + \xi$ , on a; au voisinage de  $\xi = 0$ ,

Posons

$$\lambda = b + \Lambda_0 \xi^2 (\mathbf{I} + b_0 \xi + b_1 \xi^2 + \ldots)$$

$$\theta = \left(\frac{\varepsilon \sqrt{a}}{\Lambda_0}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

La déviation en A est

$$D_{A} \! = \! \mathfrak{r} \, , \! o188 \, \Lambda_{\scriptscriptstyle 0} \, \theta^{\scriptscriptstyle 2} \! + \Lambda_{\scriptscriptstyle 0} \, \theta^{\scriptscriptstyle 2} \! \left(b_{\scriptscriptstyle 0} X_{\scriptscriptstyle 1} \! + \! \frac{X_{\scriptscriptstyle 2}}{a}\right) + \Lambda_{\scriptscriptstyle 0} \, \theta^{\scriptscriptstyle 1} \! \left(b_{\scriptscriptstyle 1} X_{\scriptscriptstyle 3} \! + \! \frac{b_{\scriptscriptstyle 0}}{a} X_{\scriptscriptstyle 4} \! + \! \frac{X_{\scriptscriptstyle 5}}{a^{\scriptscriptstyle 2}} + b_{\scriptscriptstyle 0}^{\scriptscriptstyle 2} X_{\scriptscriptstyle 6}\right) \! ,$$

les  $X_i$  désignant certaines intégrales définies prises, sur la courbe  $\Gamma$ , entre le point terminal et A.

La déviation au sommet inférieur S' est

$$\begin{split} \mathrm{D_{S'}} &= 2,3382 \, \mathrm{A_0} \, \theta^2 + \mathrm{A_0} \, \theta^3 \bigg( \frac{1 - a b_0}{a} \log \frac{\theta}{a} + \mathrm{P} - b_0 - \frac{\mathrm{o},496}{a} \bigg) \\ &+ \mathrm{A_0} \, \theta^4 \bigg( -\frac{\mathrm{o},045}{a^2} + 3,35 \, \frac{b_0}{a} - 4,06 \, b_0^2 + 6,05 \, b_1 \bigg), \end{split}$$

P désignant une intégrale prise entre A et l'origine.

3. Appelons maintenant (a, b) les coordonnées du point terminal. Au voisinage de ce point, on a, en posant encore  $x = a + \xi$ ,

$$\lambda = b + A_0 \xi (\iota + b_0 \xi + \ldots).$$

Posons cette fois

$$\theta = \varepsilon^2 \, \frac{a}{\Lambda_0^2}.$$

La déviation au sommet supérieur S est

$$\begin{split} \mathrm{D_{8}} &= \mathrm{A_{0}} \theta \left( \mathrm{P_{1}} + \log \frac{\theta}{a} \right) + \mathrm{A_{0}} \theta^{2} \left( \frac{2 a b_{0} - 1}{2 a} \log^{2} \frac{\theta}{a} + \frac{2 - a b_{0}}{a} \log \frac{\theta}{a} + \frac{1}{a} - 5 \, b_{0} \right. \\ &+ \mathrm{P_{2}} \log \frac{\theta}{a} + \frac{\mathrm{P_{1}}}{a} + \frac{1 - 2 \, a b_{0}}{a} \, \mathrm{P_{4}} + \mathrm{P_{2}} + \mathrm{P_{3}} + \mathrm{P_{5}} \right), \end{split}$$

les Pi désignant des intégrales prises entre le point terminal et l'origine.

De ces formules, on déduit aisément l'amplitude de l'oscillation périodique, sous forme d'un développement comprenant les puissances 2, 3 et 4 de  $\epsilon^{\frac{2}{3}}$ .

4. Les temps de parcours T, T, T, des trois arcs sont donnés par

des formules analogues aux précédentes et que nous n'écrivons pas, pour abréger la longueur de cette Note.

5. J'ai appliqué toutes ces formules à l'exemple

$$\lambda = \frac{x^3}{3} - x.$$

Afin de me rendre compte de leur valeur pratique, j'ai fait aussi le calcul direct, en intégrant l'équation différentielle par arcs successifs.

Voici d'abord les résultats numériques concernant la déviation :

E	0,2.	0,1.	0,05.	0,02.
DA	0,12578	0,049096	0,019232	0,0056053
$D'_{\mathbf{A}}$	0,12619	0,049087	0,019223	0,0056054
Erreur relative	-0,0033	0,00018	0,00047	-0,00002
D <sub>8</sub>	0,20811	0,08864	0,037232	0,0115786
D's'	0,20934	0,08863	0,037199	0,011576
Erreur relative	-0,0059	0,00011	0,00089	0,00022
D <sub>s</sub>	0,14445	0,045736	0,013792	0,0026987
$D_{\mathbf{s}}'$	0,14404	0,04570	0,01378	0,002698
Erreur relative	0,0028	00,0079	0,00087	0,0003

Dans ce tableau, D' représente le résultat du calcul par la formule asymptotique. On voit que la concordance est excellente.

Voici maintenant le tableau analogue pour les temps :

. ε	0,2.	0,1.	0,05.	0,02.
Т	0,4650	0,39002	0,32414	0,25048
T'	0,4775	0,39409	0,32548	0,25086
Erreur relative	0,027	0,010	0,004	0,0015
T1.,	0,6227	0,5476	0,4606	0,3522
T'	0,6588	0,5765	0,4773	0,3557
Erreur relative	0,056	0,052	0,036	0,010
T2	0,5411	0,3257	0,18615	0,08768
T'_2	0,5313.	0,3238	0,18705	0,08738
Erreur relative	-0,018	-0,0058	0,0048	-0,0034

L'accord est moins bon.

AGRONOMIE. — Mesures de biochimie agricole sur des rameaux de la Vigne.

Note (1) de MM. Henri Lagatu et Louis Maume.

Dans une vigne d'Aramon greffé sur rupestris, à Mauguio près Montpellier, nous avons en 1933, par des échantillons prélevés les 4 mai, 6 juin,

<sup>(1)</sup> Séance du 20 avril 1938.

3 et 27 juillet, 4 septembre, observé sur les rameaux portant deux grappes les teneurs simultanées en azote, acide phosphorique et potasse, d'une part dans les deux feuilles de la base, d'autre part dans la quatrième feuille; observations portant sur 18 parcelles ayant reçu pendant cinq années consécutives une même fumure, différente d'une parcelle à l'autre. Nous donnerons dans un autre recueil l'ensemble de nos résultats. Un seul de nos graphiques suffira ici à montrer l'intérêt de ces comparaisons biochimiques sur des plantes vivant dans leur milieu de grande culture, intérêt qui s'ajoute logiquement à celui des comparaisons morphologiques ou histologiques.

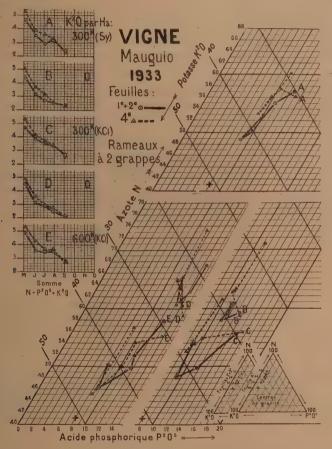
I. Alimentation globale NPK, ou somme des teneurs en N, P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> et K<sup>2</sup>O pour 100 de matière sèche de la feuille. L'optimum (<sup>2</sup>) a un diagramme descendant de 9,6 à 4,2. 1° L'alimentation globale NPK est régulièrement plus élevée dans la quatrième feuille que dans l'ensemble des première et deuxième feuilles; 2° elle diminue simultanément dans les deux cas quand l'âge de la feuille augmente; 3° la différence entre la feuille 4 et les feuilles 1-2 s'atténue peu à peu jusqu'à devenir nulle ou presque nulle en septembre; 4° comme cette différence est ici faible par rapport aux différences avec l'optimum, on voit que l'interprétation, alimentation globale NPK insuffisante, vaut à la fois pour les deux lots analysés.

II. Equilibre NPK ou répartition pour N + P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> + K<sup>2</sup>O = 100. L'optimum (²) est N/P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>/K<sup>2</sup>O = 41/8/51. Il est marqué d'une croix. Les équilibres NPK sont figurés en coordonnées trilinéaires, le début (4 mai) de chaque diagramme étant affecté d'une lettre : 1° Nous avons déjà établi (³) qu'à un même moment dans la feuille d'aramon la teneur en azote est régulièrement plus élevée quand le rang de la feuille sur le rameau est plus élevé; nous décelons ici un autre caractère, à savoir que, pour N + P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> + K<sup>2</sup>O = 100, la quatrième feuille présente une quotepart de l'azote, c'est-à-dire une richesse azotée relative, plus élevée que dans l'ensemble des première et deuxième feuilles. 2° Cette différence s'accentue si, vers la fin de l'été, un regain de végétation renverse le train des déplacements de l'équilibre NPK préalablement dirigé vers une plus forte quote-part de potasse : c'est le cas de notre vigne en 1933. 3° La préférence azotée de la quatrième feuille, qui est plus jeune, peut tantôt modifier, tantôt respecter l'allure du diagramme des variations de l'équi-

<sup>(2)</sup> Comptes rendus Acad. d'Agric., 22, 1936, p. 363.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 194, 1932, p. 679.

libre NPK présenté par les feuilles de base. 4° Les diagrammes des témoins B et D montrent, par référence à l'optimum, que la vigne mise en expérience présente, sans engrais potassique, un équilibre alimentaire gravement carencé en potasse.



III. Action de l'engrais. — 1° Nos diagrammes montrent que la fumure exclusivement potassique a amélioré l'alimentation NPK de cette vigne quantitativement et qualitativement. 2° Si l'on calcule les centres de gravité des diagrammes de l'équilibre NPK, on obtient en les ordonnant par valeurs croissantes des quotes-parts de la potasse : pour la quatrième feuille, la suite D, B, A, C, E, et, pour les feuilles 1-2, la suite D, B, A (CE). La situation relative de ces centres (pointés sur les petits

triangles au bas du graphique) est donc la même, c'est-à-dire comporte pour les deux lots de seuilles une même interprétation comparative, avec les réserves suivantes : a. dans l'année observée, les feuilles 1-2 atteignent avec 300ks de K2O un diagramme de même centre de gravité qu'avec 600ks; b. mais la quatrième feuille n'atteint ce même diagramme qu'avec 600kg. Si donc, par référence à l'équilibre optimum, on constate une carence relative de potasse chez les feuilles de base, cette carence est encore plus marquée chez la quatrième feuille (d'autres parcelles ont montré que ce retard s'accentue si la fumure apporte de l'azote en même temps que de la potasse). 3º On ne peut manquer d'être frappé du fait qu'après cinq fumures annuelles apportant par hectare exclusivement 600kg de K2O, soit en tout 3000 de K2O, l'optimum n'ait pas encore été atteint. Il ne l'a été, avec les mêmes fumures annuelles, qu'en 1935, après apport total de 4200ks de K2O. 4º Le danger de ce redressement long et coûteux, à quoi est exposé le vigneron, peut être décelé par le diagnostic foliaire plusieurs années avant la déficience extrême de potasse que signale la brunissure, par nécrose partielle du tissu foliaire.

#### NOMINATIONS.

- MM. A. BÉHAL, G. BERTRAND et M. Javillier sont désignés pour représenter l'Académie au N° Congrès international de Chimie, à Rome, du 15 au 21 mai 1938.
- M. L. MARTIN est désigné pour représenter l'Académie à une cérémonie au Franklin Institute de l'État de Pensylvanie et à l'inauguration d'une statue de Franklin à Philadelphie, Pennsylvania, du 19 au 21 mai 1938.

#### CORRESPONDANCE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Sur la définition des lois de probabilité par leurs projections. Note de M. Paul Lévy.

Considérons, dans un espace E, une famille d'ensembles constituant un corps K, c'est-à-dire qu'elle contient E et l'ensemble vide, que, si elle contient e, elle contient l'ensemble complémentaire E-e, et que, si elle

contient des ensembles disjoints constituant au plus une infinité dénombrable d'ensembles, elle contient leur réunion. Soit K' le plus petit corps contenant K et tel que, s'il contient deux ensembles, il contient leur partie commune. Supposons données, pour les ensembles appartenant à K, des probabilités non négatives et qui vérifient le principe des probabilités totales. Il peut arriver que la loi de probabilité ainsi définie dans K ne puisse pas ètre prolongée dans K'. La condition pour que ce prolongement soit possible est que, pour la probabilité de n'importe quel ensemble appartenant à K', les égalités ou inégalités que l'on peut déduire des données et du principe des probabilités totales soient compatibles (').

Un cas important est celui où, pour définir une loi de probabilité à trois variables X, Y, Z, on se donne ses projections, c'est-à-dire les trois lois dont dépendent les groupements de ces variables deux à deux; supposons-les définies par leurs fonctions de répartition  $F_1(y, z)$ ,  $F_2(z, x)$ ,  $F_3(x, y)$ , et désignons par  $e_2$  et  $e_3$  deux intervalles (ouverts ou fermés, finis ou infinis). On doit avoir

$$\Pr\left\{x < \mathbf{X} < x + dx, \, \mathbf{Y} \subset e_2, \, \mathbf{Z} \subset e_3\right\} \leq \min\left\{d_w \int_{e_2} d_z \, \mathbf{F}_z(z, x), \, d_w \int_{e_2} d_y \, \mathbf{F}_z(x, y)\right\}$$

et, par suite, en intégrant par rapport à x,

(1) 
$$\int_{e_{z}} dy \int_{e_{z}} dz \, F_{4}(y, z) \leq \int_{-\infty}^{+\infty} \min \left\{ d_{x} \int_{e_{3}} d_{z} \, F_{2}(z, x), \, d_{x} \int_{e_{3}} d_{y} \, F_{2}(x, y) \right\}.$$

Cette inégalité (qui doit être vérifiée quels que soient  $e_2$  et  $e_3$ ) et les inégalités [(2) et (3)] que l'on en déduit par permutation des trois fonctions  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ , sont, dans leur ensemble, nécessaires et suffisantes pour que les trois fonctions de répartition données puissent être relatives aux trois projections d'une même loi à trois variables (2).

L'extension de ce résultat aux  $C_n^p$  lois à p variables, déduites d'une même loi à n variables, s'effectue sans difficulté. Nous exposerons cette extension, ainsi que les démonstrations, dans un autre Recueil.

<sup>(1)</sup> Cf. P. Levy, Théorie de l'addition des variables aléatoires, p. 25. La discussion de l'exemple indiqué à cet endroit peut être simplifiée par la remarque évidente que la condition  $b \le a + c$  est nécessaire.

<sup>(2)</sup> Une condition nécessaire évidente est que les deux expressions de la fonction de répartition de X, qui se déduisent respectivement de  $F_2(z, x)$  et  $F_3(x, y)$  soient égales; de même pour Y et Z. Les trois conditions, jointes à (1) et (2), forment un ensemble de conditions équivalent à (1), (2) et (3); il est aussi nécessaire et suffisant.

Considérons maintenant n variables aléatoires  $X_1, X_2, \ldots, X_n$ , à moyennes quadratiques bornées, et normales, c'est-à-dire que

$$\mathfrak{M}\{X_i\} = 0, \quad \mathfrak{M}\{X_i^2\} = 1 \quad (i = 1, 2, ..., n),$$

et considérons les coefficients de corrélation par

$$r_{l,j} = \cos \varphi_{l,j} = \mathfrak{In} \{ X_l X_j \}$$
  $(o \le \varphi_{l,j} \le \pi).$ 

Les φ<sub>i,j</sub> sont des distances, vérifiant l'inégalité triangulaire

$$\varphi_{i,j} \leq \varphi_{i,k} + \varphi_{j,k}$$

et si n=3, cette inégalité constitue la condition nécessaire et suffisante pour que les trois nombres  $\cos\varphi_{i,j}$  soient les coefficients de corrélation de trois variables deux à deux. Si n>3, il faut écrire d'autres inégalités, qui ont une interprétation géométrique simple : les n variables  $\lambda_i$  peuvent être représentées par n vecteurs dans un espace euclidien à n dimensions, et les  $\varphi_{i,j}$  sont les angles de ces vecteurs deux à deux. Les inégalités que vérifient ces angles sont les conditions nécessaires et suffisantes pour que les  $\cos\varphi_{i,j}$  soient les coefficients de corrélation de n variables deux à deux (3).

THÉORIE DES ENSEMBLES. — Unification des processus générateurs des divers contingents et paratingents. Note (1) de M. Christian Pauc.

Soient S et  $\Theta$  deux classes limites,  $\mathcal{F}_S$  et  $\mathcal{F}_\Theta$  les opérations de fermeture dans S et dans  $\Theta$  respectivement,  $\varphi$  une fonction dont le champ de définition  $A = A(\varphi)$  est un ensemble de S et dont les valeurs appartiennent à  $\Theta$ .

Par accumulatif complet de q en seS, nous entendons (2) l'ensemble

$$\varphi^{\text{sup}}(s) = \sum \lim \sup \varphi(a_p),$$

<sup>(5)</sup> J'ai déjà, dans un Mémoire publié dans le Giornale dell' Istituto italiano degli attuari (6, 1935, p. 13), utilisé l'interprétation géométrique que je viens de rappeler. M. Fréchet me signale d'autre part qu'il a, pour un problème d'examen, utilisé des remarques analogues. Il m'a semblé utile de revenir sur ces notions connues pour montrer que les conditions auxquelles elles conduisent sont nécessaires et suffisantes.

<sup>(1)</sup> Séance du 11 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 206, 1938, p. 567; Cf. Bouligand, Essai sur l'unité des mêth. dir., Bruxelles, 1933, p. 67; Appert, Bull. Soc. Math. Fr., 65, 1937, p. 3.

la sommation s'étendant aux suites  $a_1, a_2, \ldots, a_p, \ldots$  de A convergeant vers s; pour s non  $\varepsilon \mathcal{F}_{\mathcal{S}}(A)$ ,  $\varphi^{\text{sup}}(s)$  est donc vide. Si  $\mathcal{F}_{\mathcal{S}}\mathcal{F}_{\mathcal{S}} = \mathcal{F}_{\mathcal{S}}$ ,  $\mathcal{F}_{\mathfrak{G}}\mathcal{F}_{\mathfrak{G}} = \mathcal{F}_{\mathfrak{G}}$ ,  $\varphi^{\text{sup}}(s)$  est fermé. Si  $\mathcal{F}_{\mathcal{S}}\mathcal{F}_{\mathcal{S}} = \mathcal{F}_{\mathcal{S}}$  et si  $\mathfrak{G}$  est un espace distancié compact,  $\varphi^{\text{sup}}(s)$  est un ensemble compact et non vide pour  $s\varepsilon \mathcal{F}_{\mathcal{S}}(A)$ ;  $\varphi^{\text{sup}}$  jouit de la  $(S. C. I.)_{\text{sup}}(^2)$ .

Lorsque  $\varphi$  est continue sur A, pour  $a \in A$ ,  $\varphi^{\sup}(a) = \{\varphi(a)\}; \varphi$  est prolongeable par continuité en  $a^* \in \mathcal{F}_{\mathcal{S}}(A)$  lorsque  $\varphi^{\sup}(a^*)$  contient un élément de  $\Theta$  et un seul, soit  $\tau$ ; appelons  $A^*$  l'ensemble de ces  $a^*$  et posons  $\pi(a^*) = \tau$ ;  $\pi$  définie sur  $A^*$  constitue le prolongement de  $\varphi$  par continuité;  $\pi$  est une fonction continue lorsque  $\mathcal{F}_{\mathcal{S}}\mathcal{F}_{\mathcal{S}} = \mathcal{F}_{\mathcal{S}}$  et que la notion de convergence sur  $\mathcal{S}$  satisfait à la propriété de double limite de M. Fréchet (3).

Supposons alors que  $\mathcal K$  soit une classe limite, n un entier positif fixé,  $\mathcal S$  l'espace des systèmes ordonnés de n points de  $\mathcal H$ ,  $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ .  $M_1, M_2, \ldots, M_n$  étant n ensembles de  $\mathcal H$ , désignons par  $(M_1, M_2, \ldots, M_n)$  l'ensemble des systèmes  $(m_1, m_2, \ldots, m_n)$ , où  $m_i \in M_i$   $(i = 1, 2, \ldots, n)$  et considérons un opérateur continu  $\theta$  (1) défini sur l'ensemble de  $\mathcal S$ ,  $\Lambda(\theta)$ . Soit maintenant :

 $\theta_{(M_1, M_2, \ldots, M_n)}$  l'opérateur induit par  $\theta$  sur  $(M_1, M_2, \ldots, M_n)$ , c'est-à-dire l'opérateur dont le champ de définition comprend les systèmes de  $(M_1, M_2, \ldots, M_n)$  appartenant à  $A(\theta)$  et qui coıncide sur eux avec  $\theta$ .

 $\theta_{(M_1,M_2,\ldots,M_n)}^{\sup}$  la fonction d'accumulatif correspondante définie en tout s de S, en abrégé  $\theta_{M}^{\sup}$  quand  $M_1 = M_2 = \ldots = M_n = M$ . Posant

en abrege 
$$\theta_{M}^{sup}$$
 quand  $M_{1} = M_{2} = \ldots = M_{n} = M$ . Posant
$$\theta_{(M_{1}, M_{2}, \ldots, M_{n})}^{sup}(x, x; \ldots, x) = \begin{cases} \mathcal{R}_{(M_{1}, M_{2}, \ldots, M_{n})}(x) & \text{pour } M_{1} = M_{2} = \ldots = M_{n} = M, \\ \mathcal{C}_{(M_{2}, \ldots, M_{n})}(x) & \text{pour } M_{1} = \{x\}, \\ \mathcal{C}_{M}(x) & \text{pour } M_{1} = \{x\}, M_{2} = \ldots = M_{n} = M, \end{cases}$$

nous retrouvons successivement les notions de paratingent mutuel (5), paratingent, contingent mutuel et contingent.

Pour  $\Theta$  distancié compact,  $M_1, M_2, \ldots, M_n$  fixés,  $\mathcal{R}_{(M_1, M_2, \ldots, M_n)}$  jouit de la (S. C. L.)<sub>sup</sub> (2); d'après un théorème de Kuratowski (6), la correspondance entre x et  $\mathcal{R}_{(M_1, M_2, \ldots, M_n)}(x)$  en tant qu'élément de l'espace des ensembles

<sup>(\*)</sup> C'est-à-dire que sur S:(m)  $(\lim_{p\to\infty} s_{m,p} = s_m)$  &  $(\lim_{m\to\infty} s_m = s_0) \to \lim_{(m,p)\to(\infty,\infty)} (s_{m,p} = s_0)$ . Voir Frechet, Les Espaces abstraits, Paris, 1928, p. 183.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 204, 1937, p. 839; 203, 1936, p. 153.

<sup>(5)</sup> MIRGUET, Ann. Éc. Norm., 51, 1934, p. 249.

<sup>(6)</sup> Fund. Math., 18, 1932, p. 148-153.

fermés de  $\Theta$ ,  $2^{(e)}$  (°), est de la première classe de Baire; par contre, pour  $M_2, \ldots, M_n$  fixés, la correspondance entre x et  $\mathcal{C}_{(M_n,M_n,\ldots,M_n]}(x)$  semble de nature beaucoup plus complexe; appliquant la méthode de Tarski-Kuratowski ( $^{(e)}$ ), nous pouvons seulement affirmer qu'elle est de la quatrième classe de Lusin ( $^{(e)}$ ).

 $s = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$  étant un système de S, nous représentons par  $x^1, x^2, \ldots, x^r$  l'ensemble des points qui y figurent notés sans répétition et nous appelons type de s le système non ordonné  $t(s) = [n_1, n_2, \ldots, n_r]$  où

 $n_h =$  multiplicité de  $x^h$  dans s, h = 1, 2, ..., r.

Pour un ensemble M de  $\mathcal{H}$  nous posons  $\mathcal{Z}_t(M) = \Sigma \theta_{M}^{\text{sup}}(s)$ , la sommation s'étendant aux systèmes s de  $(M, M, \ldots, M)$  d'un certain type t; si t = [n],  $\mathcal{Z}_t(M) = \Sigma \mathcal{Z}_u(x)$ , x parcourant  $M = paratingent global <math>\binom{n}{2}$  de M.

Supposons que  $\mathcal H$  soit un espace distancié, K un continu de  $\mathcal H$ .  $\Theta$  un espace distancié compact et que  $\theta$  soit défini sur tous les systèmes de points distincts de  $\mathcal H$ .

THEORÈME. —  $a^* = (a_1, a_2, \ldots, a_n)$  étant un système de points de K, de type  $[n_1, n_2, \ldots, n_r]$ ,  $\{a^{(1)}, a^{(2)}, \ldots, a^{(r)}\}$  l'ensemble correspondant à  $a^*$  et  $a^{h_1}$ ,  $a^{h_2}$ , ...,  $a^{h_q}$  ceux des  $a^{h_1}$  ( $h = 1, 2, \ldots, r$ ) dont un voisinage sur K est un arc:

nombre de composants de  $\theta_{\mathbf{K}}^{\text{sup}}(a^*) \leq \hat{n}_{h_1}! \, n_{h_2}! \dots n_{h_q}!$ . Lorsque  $\theta$  est symétrique, c'est-à-dire vérisie  $\theta(\mathbf{x}_{l_1}, \mathbf{x}_{l_2}, \dots, \mathbf{x}_{l_n}) = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$  pour toute permutation  $(i_1, i_2, \dots, i_n)$  de  $(1, 2, \dots, n)$ ,  $\theta_{\mathbf{K}}^{\text{sup}}(a^*)$  est un continu et  $\mathfrak{B}_l(\mathbf{K})$  est connexe quel que soit t.

Theorems. — Pour n=2, le contingent de K en un point qui n'est pas point de morcellement local (10) est un continu (11).

Nous en déduisons que :

Un continu dont le contingent en chacun de ses points est non connexe, est une courbe régulière (12).

Un continu euclidien admettant partout une tangente est une courbe régulière.

(1) Fund. Math., 17, 1931, p. 240-272.

(°) BOULIGAND, Ann. Ec. Norm., 51, 1934, p. 249.

(10) Nicht lokaler Zerlegungspunkt, Menger, Kurventheorie, 1932, p. 164.

(12) MENGER, loc. cit., p. 96.

<sup>(8)</sup> f étant un ensemble fermé de  $2^{\Theta}$ ,  $E[\mathcal{C}_{(M_1,\ldots,M_n)}(x)\varepsilon f]$  est un  $L_{\iota}$ ; voir (7), p. 251.

<sup>(11)</sup> Généralisation d'une proposition de M. Bouligand, Int. à la géom. inf. dir., Paris, p. 163.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les maxima des modules d'une fonction et de ses dérivées. Note (') de M. Ayzyk Gorny, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit f(x) une fonction indéfiniment dérivable dans l'intervalle (a, b), et désignons par  $M_a$  le maximum du module de  $f^{(a)}(x)$  dans cet intervalle,

$$\max_{1} f^{n}(x) = M_{n} \quad (n = 0, 1, 2, ...);$$

il existe une inégalité, due à MM. Landau et Hadamard ( $^2$ ), entre les valeurs des maxima  $M_{k-1}$ ,  $M_k$ ,  $M_{k+1}$ , de trois dérivées successives.

Cette relation a été étendue par M. Neder (3) aux maxima des modules de trois dérivées quelconques.

En modifiant les méthodés employées, nous avons pu obtenir des inégalités plus avantageuses, et, notamment lorsque l'intervalle est tout l'axe réel  $(a = -\infty, b = \infty)$ , nous avons obtenu la proposition suivante :

Théorème I. — Soit f(x) une fonction définie sur tout l'axe réel.  $Si|f(x)| \le M_0$ ,  $|f^{(n)}(x)| \le M_n$ , on a

$$|f^{(k)}(x)| < c^k \mathbf{M}_0^{1-\frac{k}{n}} \mathbf{M}_n^k,$$

où c est une constante numérique.

La démonstration est basée sur une proposition de M. S. Bernstein (\*) donnant une borne supérieure, au milieu du segment, du module de la dérivée d'un polynome de degré n.

Soit en effet

$$f(x) = P_{n-1}(x) + R_{n-1}(x),$$

où  $P_{n-1}(x)$  est le polynome de meilleure approximation de degré n-1 dans un intervalle de longueur 2, on a évidemment  $|P_{n-1}(x)| \le 2 M_0$ , d'où

$$f^{(k)}(x) = P_{n-4}^{(k)}(x) + R_{n-4}^{k}(x).$$

On détermine une borne supérieure de  $P_{n-1}$  au moyen de la relation de M. Bernstein, tandis que

$$|\mathbf{R}_{n-1}^{(k)}| < \frac{\mathbf{M}_n}{(n-k-1)!}$$

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus des séances de la Soc. math. de France, 1914, p. 69.

<sup>&#</sup>x27;(3) Math. Zeitsch., 30, 1930, p. 357.

<sup>(1)</sup> Leçons sur les propriétés extrémales, Paris, 1926, p. 31.

On en déduit une relation entre  $M_n$ ,  $M_k$ ,  $M_n$  en considérant un intervalle de longueur 2 centré sur le point où  $\{f^{(k)}(x)\}$  atteint son maximum. On adapte facilement ce raisonnement au cas où le maximum n'est pas atteint.

Considérons maintenant la fonction F(x) = f(ax), on a

$$\mathbf{F}^{(n)}(x) \approx a^n f^{(n)}(ax) \leq a^n \mathbf{M}_n, \qquad \mathbf{F}^{(k)}(x) = a^k f^{(k)}(ax),$$

en introduisant ces valeurs dans notre inégalité et en prenant le minimum du second membre pour toutes les valeurs de a, on en déduit notre énoncé.

De l'inégalité (1) on peut tirer des conséquences concernant les classes  $C:m_n$  de fonctions indéfiniment dérivables sur tout l'axe réel. On sait (\*) qu'une condition nécessaire pour que les deux classes  $C \mid m_n \mid$  et  $C \mid m'_n \mid$  soient identiques est que l'on ait

$$0 < \alpha < \sqrt{\frac{m_n}{\overline{m}_n'}} < \beta < \infty,$$

où  $\log m_n$  est la valeur de l'ordonnée du plus petit polygone convexe correspondant à la suite  $\log m_n$ .

L'inégalité (1) permet d'affirmer que la condition (2) est également suffisante. On a ainsi :

Theoreme II. — La condition nécessaire et suffisante pour que les classes  $C:m_n \in et C:m'_n$  de fonctions indéfiniment dérivables sur tout l'axe réel soient identiques est que

$$0 < \alpha < \sqrt{\frac{m_n}{m'_n}} < \beta < \infty.$$

On a, en effet, en vertu de (1) et de la définition de  $\overline{m_n}$ , f(x) appartenant à la classe  $C_{\{m_n\}}$ ,

$$\mathbf{M}_n < c^n \mathbf{M}_n < \overline{k^n m_n} = k^n m_n < k^n k_4^n \overline{m_n'} < k^n k_4^n m_n',$$

k et  $k_*$  étant des constantes.

La suffisance de la condition (2) a d'ailleurs déjà été démontrée auparavant, sous certaines restrictions, par M. Mandelbrojt (\*) dans le cas des séries de Fourier.

L'inégalité (1) permet aussi, dans notre cas, comme nous l'a fait remarquer M. Mandelbrojt, de répondre par l'affirmative à une question de M. Hadamard:

<sup>(3)</sup> Mandelbrojt, Séries de Fourier et classes quasi analytiques, Paris, 1935, p. 91.

<sup>(6)</sup> Op. cit., p. 93.

Le produit de deux fonctions de la classe  $C_{\{m_n\}}$  appartient-il encore à cette classe?

Si, en effet, les fonctions f(x) et g(x), définies sur tout l'axe réel, satisfont aux inégalités

$$|f^{(n)}(x)| < A^n m^n, |g^{(n)}(x)| < B^n m_n (n = 0, 1, 2, ...),$$

on a pour la fonction h(x) = f(x)g(x), en vertu de la formule d'Euler,

$$|h^{(n)}(x)| \leq \sum_{k=0}^{n} C_{n}^{k} M_{k} M_{n-k}' < e^{n} \sum_{k=0}^{n} C_{n}^{k} M_{0}^{1-\frac{k}{n}} M_{0}^{\frac{k}{n}} M_{n}^{\frac{k}{n}} M_{n}^{\frac{k}{n}} M_{n}^{1-\frac{k}{n}} < c^{n} (\mathbf{A} + \mathbf{B})^{n} m_{0} m_{n},$$

où

 $\mathbf{M}_{n} = \max |f^{(n)}(x)|, \quad \mathbf{M}'_{n} = \max |g^{(n)}(x)|.$ 

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur une interprétation possible des champs magnétiques terrestre et solaire. Note de M. Jean Mariani, présentée par M. Paul Langevin.

Bien des interprétations ont été proposées du magnétisme terrestre, mais aucune ne repose sur une base théorique solide; j'ai essayé de donner une géométrisation des équations de l'électromagnétisme, non plus en admettant une généralisation de la géométrie de l'univers, comme l'ont tenté H. Weyl et Einstein-Meyer, mais en généralisant le principe de l'inertie de Galilée; cette théorie conduit à des conclusions intéressantes, en ce qui concerne le magnétisme terrestre; elle repose sur l'hypothèse que le mouvement de rotation spatio-temporel dans l'univers de Minkowski, par rapport à un repère galiléen, est aussi un mouvement d'inertie; on arrive ainsi à établir une sorte d'équivalence entre l'action causée par un champ électromagnétique et la rotation infinitésimale généralisée.

Cette équivalence conduit à penser que la rotation spatio-temporelle d'un corps électriquement neutre, par rapport à un système galiléen, engendre un champ électromagnétique; en particulier, la rotation spatiale des corps neutres doit nécessairement engendrer un champ magnétique; ainsi, le champ magnétique équatorial H, engendré par une sphère homogène et parfaite, de masse m et de rayon r, tournant avec la vitesse angulaire ω, est donné par

(1) 
$$H = \frac{\sqrt{k}}{5c\sqrt{8\pi}} \frac{m}{r} \omega = \frac{\sqrt{2k\pi}}{15c} \rho \rho r = \frac{\sqrt{2k\pi}}{15c} \rho r^2 \omega,$$

a étant la densité de la sphère, c sa vitesse linéaire, c la vitesse de la lumière, k la constante new tonienne de la gravitation; on voit que ce champ est extrêmement faible dans toutes les expériences réalisables au laboratoire; en effet le facteur  $\sqrt{k/5}$  c  $\sqrt{8\pi}$  est égal à 3,43 < 10 16; si l'on considère une sphère de cinquante tonnes, avant un mêtre de rayon, et si on la fait tourner avec une vitesse angulaire de l'ordre de cent tours par seconde, on obtient un champ magnétique très faible, égal à 7,77 10 8 gauss; la précision maxima est elle-même de l'ordre de 10 gauss; dans l'industrie on a déjà fait tourner des corps de cinq tonnes à raison de cinquante tours-seconde; G. Swann (1) a effectué des expériences de ce genre, en faisant tourner à la vitesse de deux cents tours-seconde une sphère de cuivre de dix centimêtres de rayon pour tenter de vérifier une théorie de l'électromagnétisme donnée par lui; cette dernière lui donnait, au lieu de la loi (1) une loi en 2001r', qui devait donner dans l'expérience précédente un champ magnétique de 4.4 < 10 3 gauss, la précision étant de 2,6 + 10 3 gauss; ce champ magnétique ne s'est pas manifesté: au contraire le champ donné par la relation (1) est de 1,29 < 10 ° gauss et par conséquent très au-dessous des conditions d'observabilité; cette relation donne, dans le cas de la Terre et du Soleil, les résultats suivants :

	Calculé.	Observé.
Champ équatorial terrestre	0,235 gauss	0,33
Champ solaire au pôle magnétique	56,80	55 (2)

On voit que nos résultats sont trop faibles en ce qui concerne la Terre; toutefois, on ne doit pas oublier que nous avons fait l'hypothèse très grossière que la Terre était une sphère parfaite et homogène.

D'autre part, d'après nos résultats théoriques, de même qu'un corps neutre en rotation se comporte comme un aimant, un corps en mouvement hyperbolique se comporte comme s'il était électrisé, ce qui est le cas pour la Terre, car les laboratoires terrestres se trouvent dans un système hyperbolique; la théorie donne, pour la valeur absolue de la charge négative totale donnée par la Terre,

(2) 
$$e = \frac{K^{\frac{9}{2}}m^2}{c^2 5\sqrt{8\pi r}},$$

ce qui donne lieu à un champ

(3) 
$$E = 4\pi\sigma = \frac{e}{r^2} = 7 \times 10^{-4}$$

(2) G. Hale, Astrophysical Journal, 47, 1918, p. 206.

<sup>(1)</sup> G. SWANN et LONGACRE, Journal of the Franklin Institute, 205, 1928, p. 421.

et à une densité de charge

$$\sigma = 0.55 \times 10^{-4}.$$

Exprimé en volts par mètre, le champ théorique au voisinage du sol est donc de 21 volts; la valeur moyenne observée pour la densité superficielle de charge est de 2,7.10<sup>-4</sup>, cinq fois plus grande que la valeur calculée (3); le champ moyen varie de 60 à 300 volts par mètre au voisinage du sol; il existe de plus des variations considérables.

On voit que nos résultats sont, comme pour le champ magnétique terrestre, trop faibles; d'ailleurs, dans notre théorie, la charge terrestre est liée au champ magnétique par la relation

(5) • 
$$\frac{1}{c}$$
 •  $\frac{1}{c}$  •

La théorie n'explique pas pourquoi la charge se conserve, malgré la conductibilité appréciable de l'air; d'ailleurs l'instluence des précipitations atmosphériques, de la radioactivité du sol et des rayons cosmiques ne permet pas d'attribuer à la relation (2) une signification aussi claire qu'à la relation (1).

MAGNÉTISME. — Adsorption dans la précipitation de l'hydroxyde à partir du sulfate ferrique. Note de M. RAYMOND CHEVALLIER et M<sup>110</sup> SUZANNE MATHIEU, présentée par M. Marcel Brillouin.

Cette Note décrit une série de recherches préliminaires à l'étude des variations des propriétés magnétiques de l'hydroxyde ferrique, suivant la concentration et l'excès de la base précipitante.

Le sel ferrique choisi est le sulfate, à cause de l'importance particulière des phénomènes d'adsorption dans la précipitation de l'hydroxyde ferrique à partir de ce sel.

Le sulfate que nous utilisons dans ces expériences a la constitution sensiblement constante (SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup>Fe<sup>2</sup>.0,22 SO<sup>3</sup>.3,53 H<sup>2</sup>O.

Les concentrations des solutions qu'il fournit sont exprimées en nombre d'ions ferriques par litre, symbole (Fe''); de même (OH·) désigne la concentration ionique de la base.

Si l'on verse dans une solution ferrique une solution basique goutte à goutte et si l'on suit dans la liqueur surnageante la disparition de l'ion Fe''

et l'apparition de l'ion OII, on constate que ces deux phénomènes ne se produisent pas simultanément. Désignons par n le nombre d'ions OII versés pour un Fe<sup>n</sup>. Quand n atteint la limite inférieure  $n_1$  (2.5 environ), tout le fer est précipité; pourtant la base que l'on continue à ajouter à la solution ne rend pas le milieu basique, il reste neutre à la phtaléine tant que n est compris entre  $n_1$  et une limite supérieure  $n_2$  voisine de 3. Quand n dépasse  $n_2$ , des ions OH· libres apparaissent.

Nous avons étudié systématiquement ces deux limites. Le tableau suivant donne les résultats essentiels.

Te	mpérature.	Base.	(Fe''').	(OH·).	$n_{i}$ .	$n_2$ .	Milieu de précipitation.
1	200	KOH	0,20	0,21	2,51	3,02	Ferrique
	»	»	0,14	))	2,52	3,03	`
I. (	»	>>	0;08	>>	2,53	3,04	»·
	»	)>	0,02	))	- 2,49	3,04	· » .
	»	n	0,01	>>-	2,48	3,04	» ·
1	70°	>))	0,20	0,60	2,65	3,02	» · · ·
$-\mathbf{H}$ . $\langle$	»	>>	0,08	0,20	<b>2</b> ,56	3,01	»
	»	>>	0,04	0,06	2,37	3,03	>>
	200	))	0,20	0,21	2,70	3,11	Basique
$\Pi I$	»	))	0,08	, »	2,70	3,14	» ·
	»	))	0,02	` »	2,65	3,20	))

Les limites sont très différentes suivant que l'on verse la base dans la solution ferrique (I et II) ou inversement (III).

Nous précipiterons toujours en milieu ferrique. Limitons-nous donc à ce dernier cas.

- 1° A 20°, les limites  $n_1 n_2$  sont pratiquement indépendantes des concentrations. La série (I) le montre pour les variations de (Fe'''), mais l'expérience le vérifie également pour celles de (OH·) dans l'intervalle (0,6-0,05).
- 2° A 70°,  $n_1$  dépend nettement des concentrations, tandis que  $n_2$  conserve sa valeur précédente (II).
- 3° Les résultats pour la soude et l'ammoniaque sont identiques à ceux obtenus pour la potasse et les limites sont sensiblement les mêmes.

L'interprétation naturelle de ces faits est la suivante :

L'hydroxyde au cours de sa précipitation adsorbe une partie des ions ferriques, en sorte que le fer a disparu totalement de la solution bien avant n=3. La constitution moyenne du précipité peut être représentée par le schéma

$$(X \operatorname{Fe}^{2} O^{3}, Y \operatorname{H}^{2} O) \operatorname{Fe}^{\#2}.3(SO^{4})\cdots$$
 ou  $\mathfrak{R} \operatorname{Fe}^{\#2}.3(SO^{4})\cdots$ 

C'est la micelle moyenne. Le noyau  $\mathcal{N}$  formé par un groupement de molécules d'hydroxyde d'hydratation inconnue, a fixé superficiellement des ions Fe''' réalisant un granule autour duquel gravitent des ions (SO')...

Si, à la liqueur contenant ce précipité et dépourvue de fer on ajoute une base, la réaction suivante prend naissance :

$$\mathfrak{R}$$
. Fe <sup>$m_2$</sup> .  $3(SO^4) \cdot \cdot \cdot + 6KOH = \mathfrak{R}$ . Fe <sup>$m_2$</sup> .  $6(OH) \cdot + 3SO^4K^2$ 

et la potasse est consommée jusqu'à n=3.

Ceci explique comment les limites  $n_4$  et  $n_2$  dépendent peu de la nature de la base et pourquoi  $n_4$  est influencé par la température, mais  $n_2$  point.

Les expériences suivantes confirment cette interprétation :

r° Si l'on recueille un hydroxyde  $(n_1 < n < n_2)$  et si on le lave à fond, c'est-à-dire jusqu'à ce que maintenu quelques heures dans l'eau distillée il n'en modifie pas la conductibilité, puis, si on élève progressivement sa température, on constate qu'entre 500° et 600° il perd tout son SO³ que l'on peut condenser et caractériser. Un hydroxyde correspondant à  $n > n_2$  bien lavé ne donne pas trace de SO³ dans les mêmes conditions.

2° On précipite exactement une solution de sulfate ferrique par la quantité minimum de base (n=2,5), on filtre. Si l'on ajoute de la potasse au filtrat il devient basique dès les premières gouttes, mais si le précipité est remis dans la liqueur, la basicité ne se manifeste que pour n=3, preuve que le précipité consomme la base.

3° On lave à fond le précipité précédent (n = 2,5) et on le met dans un creuset de platine que l'on plonge dans l'eau distillée. On établit entre ce creuset et une seconde électrode plongeant aussi dans l'eau une différence de potentiel de 220 volts. Si le creuset est cathode, la conductibilité de la solution va en croissant, et l'on peut bientôt y caractériser chimiquement (SO<sup>4</sup>)·· et H'. Les ions SO<sup>4</sup> de la micelle sont entraînés par le champ électrique et remplacés par les ions OH· de l'eau. Les ions H' correspondants sont libérés.

Si le creuset est anode, la conductibilité reste celle de l'eau distillée, même au bout de plusieurs jours. Les granules liés entre eux dans le précipité ne sont pas mobiles et les ions Fe'' adsorbés ne sont pas emportés par le champ.

Mais, si le précipité mis en suspension dans l'eau est placé dans un champ électrique, la cathode se recouvre d'hydroxyde, grâce à la migration des granules  $\mathcal{N}$ . Fe<sup>2/2</sup>,

MAGNÉTISME. — Relation entre l'état de cristallisation et l'amplitude de l'anomalie thermomagnétique de la lépidocrocite. Note (¹) de M. André Michel et Muc Marguerite Gallissot, présentée par M. P. Weiss.

L'étude thermomagnétique de la déshydratation de la lépidocrocite a été faite par Chaudron et Huggett (2). Dans cette Note nous mettons en évidence que l'ampleur de l'anomalie qui accompagne la déshydratation varie fortement avec le mode et les conditions de préparation de la lépidocrocite et nous nous proposons de déterminer les causes de cette variation.

Les échantillons de lépidocrocite ont été obtenus en oxydant un sel ferreux par l'iodate de sodium en présence d'hyposulfite. L'examen des diagrammes Debye-Sherrer permet de classer les différentes préparations suivant la grosseur des grains. Nous avons observé qu'un hydrate à gros grains donnait naissance à du sesquioxyde cubique bien cristallisé, alors qu'un hydrate microcristallin produisait un oxyde à grains extrêmement fins.

L'anomalie magnétique, de très grande amplitude pour les hydrates bien cristallisés (fig. 2), décroît lorsque les grains deviennent de plus en plus fins (fig. 1), et peut même disparaître complètement lorsque l'hydrate est microcristallin. Ce phénomène s'interprète facilement grâce à une étude précédente de l'évolution de la forme des courbes thermomagnétiques en fonction de l'état de cristallisation (\*). La figure 2 montre qu'à une température déterminée, toutes conditions identiques par ailleurs, l'aimantation d'un composé ferromagnétique est d'autant plus grande qu'il est mieux cristallisé. Ces observations prouvent bien que l'état de cristallisation du sesquioxyde cubique formé par déshydratation dépend de celui de la fépidocrocite initiale. Nous avons une confirmation de nos interprétations dans les expériences suivantes. Nous avons fait recristalliser lentement le sesquioxyde cubique obtenu à partir des lépidocrocites et nous avons suivi son évolution d'une part en fonction de la température, d'autre part en fonction du temps à température constante.

La figure 3 montre qu'une lépidocrocite chaussée jusqu'à la température

<sup>(1)</sup> Séance du 20 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 186, 1928, p. 694; Huggert, Thèse, Paris, 1928 et Ann. de Chimie, 10° série, 11, 1929, p. 447.

<sup>(3)</sup> Michel et Chaudron, Comptes rendus, 200, 1935, p. 2171,

de déshydratation voit, lors du refroidissement, son aimantation croître très rapidementsuivant une courbe d'allure hyperbolique. Des cycles thermomagnétiques successifs arrètés à des températures de plus en plus élevées font apparaître que l'aimantation augmente rapidement dès que la température baisse. D'un cycle à l'autre, la forme de la courbe évolue : d'hyper-

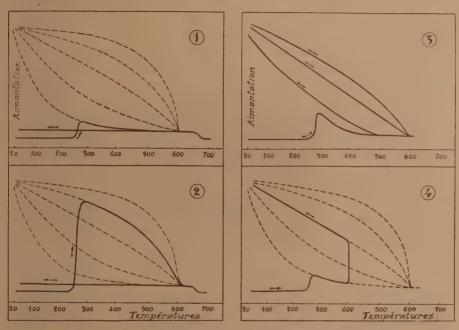


Fig. 1. - Courbe thermomagnétique d'une lépidocrocite à grains fins.

- Fig. 2. Courbe thermomagnétique d'une lépidocrocite bien cristallisée.
- Fig. 3. Cycles successifs effectués à des températures croissantes, montrant la cristallisation progressive du sesquioxyde cubique.

Fig. 4. — Cristallisation à température constante du sesquioxyde cubique.

N.-B. — Les courbes en pointillés représentent les différentes formes que revêtent les courbes thermomagnétiques suivant la grosseur des grains.

bolique, elle devient rectiligne puis tend vers la forme parabolique. Cette modification progressive caractérise une cristallisation lente par suite de l'élévation de température.

Cet accroissement d'aimantation dû à la cristallisation apparaît avec plus de netteté encore, si l'on opère à température constante. Lors d'une analyse thermomagnétique d'une lépidocrocite à grains fins, on a maintenu pendant trois heures à 400° le sesquioxyde cubique qui s'est formé. L'aiman-

tation très faible s'accroît fortement (fig. 4), mais lentement en fonction du temps: l'enregistrement traduit le phénomène par une montée verticale de la courbe aimantation-température.

Nous avions interprété (\*) la forme particulière des courbes, des ferromagnétiques microcristallins, forme qui s'écarte de l'allure parabolique habituelle, en admettant que l'aimant élémentaire conserve la loi normale de variation d'aimantation en fonction de la température, et que, du fait de la cristallisation imparfaite, chaque cristallite possède un point de Curie propre, variable d'un cristallite à l'autre, mais à une température toujours inférieure à celle qui caractérise le corps bien cristallisé.

Si cette hypothèse est exacte, nous prévoyons d'après la théorie de Forrer (\*), qu'une anomalie doit apparaître à la température ordinaire sur les courbes thermomagnétiques des ferromagnétiques microcristallins. Cette anomalie a été effectivement observée et ce nouveau phénomène thermomagnétique fera l'objet d'une prochaine communication.

OPTIQUE. — Mesure de la dispersion ultraviolette de l'eau à des températures comprises entre 6 et 35°C. Note de M. MAURICE BAYEN, présentée par M. Aimé Cotton.

Méthode. — Nous avons utilisé la méthode déjà décrite (1), rendue plus précise par les perfectionnements suivants:

a. augmentation de la rigidité de l'appareil;

b. protection thermique de l'appareil par une couche de feutre et repérage plus soigné des températures;

c. étalonnage plus précis de l'appareil, utilisant un goniomètre Brunner qui permet de repérer les angles à 5 secondes près et d'obtenir une précision absolue du cent-millième sur la valeur des indices des liquides étalons.

Mesures. — Nous avons fait deux séries de mesures sur l'eau distillée (obtenue par distillation d'eau distillée ordinaire dans un ballon en pyrex), l'une pour des longueurs d'onde comprises entre 2500 et 5893 Å et des températures comprises entre 17 et 35°C., l'autre pour des longueurs d'onde

<sup>(\*)</sup> Michel, Thèse, Paris, 1937; Ann. de Chimie, 11e série, 8, 1937, p. 317.

<sup>(8)</sup> J. de Phys., 7° série, 4, 1933, p. 109, 186, 427, 501.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 207.

comprises entre 1930 et 2600 Å et des température comprises entre 6 et 30°C.

Les variations de température dans la première série de mesures étaient obtenues par chauffage électrique de tout l'appareil. Plusieurs heures avant chaque mesure le courant de chauffage était interrompu. L'appareil se refroidissait très lentement. La variation de température du liquide en expérience n'excédait jamais 1/10 de degré au cours d'un enregistrement photographique.

La deuxième série de mesures a été faite en hiver dans une salle non chauffée.

Résultats. — Nous avons comparé les résultats correspondant à la température de 20°C. à ceux de Flatow (²) et à ceux de MM. Duclaux et Jeantet (³). Les nombres de MM. Duclaux et Jeantet sont systématiquement supérieurs à ceux de Flatow; entre 3000 et 4000 Å la différence est d'environ deux unités de la quatrième décimale; au-dessous de 3000 Å elle est de quatre unités de la quatrième décimale. Les nombres que nous avons trouvés sont généralement inférieurs à ceux de Flatow et en diffèrent de plusieurs unités de la cinquième décimale.

La formule

(1) 
$$n^2 = 1,755819 + \frac{2,63677 \times 10^{-3}}{\lambda^2 - 0,023000} + \frac{4,4782 \times 10^{-3}}{\lambda^2 - 0,0014375}$$
 ( $\lambda \text{ en } \mu$ )

a été obtenue en utilisant les nombres qui correspondent aux longueurs d'onde 5893, 3027 et 2145 Å. Elle représente assez bien la dispersion de l'eau à 20° C. Les différences entre les nombres calculés et les nombres mesurés sont de quelques unités de la cinquième décimale pour des longueurs d'onde comprises entre 5800 ét 2600 Å; elles atteignent dans quelques cas trois unités de la quatrième décimale pour des longueurs d'onde inférieures à 2600 Å. Nous n'avons pas fait de mesures pour des longueurs d'onde comprises entre 1930 et 1800 Å, mais nous avons comparé les résultats donnés par notre formule à ceux des mesures de MM. Duclaux et Jeantet; les écarts sont de l'ordre de grandeur indiqué ci-dessus.

Variation de l'indice en fonction de la température. — MM. Duclaux et Jeantet indiquent que la variation d'indice passe par un maximum pour  $\lambda = 2000$  Å. Les tableaux de nombres de Flatow et ceux que nous publierons ultérieurement montrent que  $\Delta n/\Delta t$  croît d'environ un quart de

<sup>(2)</sup> Annalen der Physik, 12, 1903, p. 85.

<sup>(3)</sup> Journ. de Phys., 5, 1924, p. 32.

sa valeur quand  $\lambda$  varie de 5900 à 2700  $\mathring{\Lambda}$  et reste sensiblement constant quand  $\lambda$  varie de 2700 à 2000  $\mathring{\Lambda}$ . Notre tableau montre également que  $\Delta n/\Delta t$  décroît quand  $\mathring{\lambda}$  varie de 2000 à 1930  $\mathring{\Lambda}$ .

Comme  $\Delta n/\Delta t$  dépend peu de  $\lambda$ , nous avons d'abord représenté les résultats précis obtenus par  $M^{ne}$  Josse (\*), correspondant à la radiation 5790 Å, par la formule simple

$$n = \frac{n_{20} - 1}{1 + 26, 1(t - 20) \times 10^{-5} + 0,552(t - 20)^{3} \times 10^{-5}},$$

on t représente la température centigrade. Entre o et 39°C., les différences entre les nombres calculés et les nombres donnés par  $M^{ne}$  Josse sont de l'ordre d'une unité de la cinquième décimale. Pour étendre cette formule au spectre ultraviolet nous utilisons la remarque faite ci-dessus, que  $\Delta n/\Delta t$  varie du quart de sa valeur quand  $\lambda$  varie de 5900 à 2700  $\Lambda$  en tendant vers un maximum. La formule

$$n = 1 + \frac{n_{20} - 1}{\left(1 + \left[26, 1(t - 20).10^{-5} + 0,552(t - 20)^{2}.10^{-5}\right]\right)} \times \left[1 - 1.39(0.59 - \lambda) - 1,93(0.59 - \lambda)^{2}\right]$$

et la formule (1) permettent de calculer l'indice de l'eau correspondant à une longueur d'onde comprise entre 5 900 et 1 930 Å et à une température comprise entre 6 et 35°C. L'écart entre les nombres calculés et les nombres mesurés est de quelques unités de la cinquième décimale pour les longueurs d'onde supérieures à 2500 Å et de deux ou trois unités de la quatrième décimale pour des longueurs d'onde inférieures à 2500 Å. Ces écarts sont dus principalement à l'emploi de la formule (1).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — Sur la formation d'un isotope cinq de l'hélium lors des collisions entre hélions et deutérons. Note de MM. Frédéric Joliot et Ignace Zlotowski, présentée par M. Aimé Cotton.

L'examen du tableau des isotopes des éléments existant dans l'écorce terrestre montre que tous les nombres de masse de 1 à 209 sont représentés à la seule exception près du nombre de masse 5. Les noyaux manquant contenant cinq particules seraient les isotopes de l'hélium et du lithium : <sup>5</sup>/<sub>2</sub>He et <sup>5</sup>/<sub>3</sub>Li. L'absence de ces noyaux pouvait faire croire à leur instabilité vis-à-vis d'une émission de neutrons pour le premier et d'une

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 163.

émission de positrons pour le second. Les expériences de Williams, Shepherd et Haxby (1) semblaient appuyer cette hypothèse, du moins en ce qui concerne l'instabilité de 3He.

Le but de la présente Note est de montrer que les noyaux <sup>5</sup>He se forment lors des collisions entre hélions et deutérons et qu'ils sont *stables* vis-à-vis d'une émission de neutrons.

Dans une première série d'expériences nous irradions une cible épaisse (de 3cm, 7 équivalent d'air) de paraffine lourde (98 pour 100 de deutérium, 2 pour 100 d'hydrogène) avec les rayons a d'une forte source de polonium (80 millicuries). Les trajectoires des rayons émis par la cible sont observées dans une chambre de Wilson, où règne un champ magnétique de 16000 gauss environ (2). La mesure des rayons de courbures des diverses trajectoires en fonction du parcours dans le gaz de la chambre, permettant de déterminer la nature et l'énergie des particules émises, montre que le rayonnement étudié se compose de deutérons et de protons dans la proportion de 3 à 2. L'énergie cinétique maxima mesurée des deutérons est, à ±0,3 MeV près, égale à celle que l'on calcule par les lois du choc élastique, tandis que l'énergie des protons est de 0,5 MeV environ supérieure à celle des protons projetés élastiquement par les rayons α utilisés. La présence, parmi les rayons étudiés, d'une aussi grande proportion de protons, la paraffine lourde ne contenant que 2 pour 100 d'hydrogène, ainsi que la valeur légèrement trop élevée de leur énergie cinétique, pouvaient paraître surprenantes à priori.

Les rayons  $\alpha$  atteignant la cible ont en effet une énergie insuffisante (4,5 MeV seulement) pour provoquer la désintégration des deutérons sans capture, suivant l'équation  ${}_{2}^{4}$ He  $+ {}_{4}^{4}$ H  $+ {}_{4}^{4}$ H  $+ {}_{6}^{4}$ n. Le calcul montre que pour provoquer cette réaction il est nécessaire que les rayons  $\alpha$  incidents aient une énergie supérieure à trois fois l'énergie de liaison du deutéron, c'est-à-dire à 6,5 MeV, et tout récemment Schultz a prouvé qu'en réalité cette désintégration n'a lieu qu'avec les particules  $\alpha$  du Th C'( $^{3}$ ).

La seule réaction que nous puissions envisager pour interpréter l'émis-

<sup>(1)</sup> Phys. Rev., 51, 1937, p. 888.

<sup>(2)</sup> Ces expériences, dont le principe a été décrit dans une Note précédente (F. Joliot et I. Zlotowski, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 750), ont été effectuées avec la bobine sans fer du Laboratoire de l'Électro-aimant de l'Académie des Sciences.

<sup>(3)</sup> Phys. Rev., 51, 1937, p. 1023. Comp. Lord Rutherford et A. E. Kempton, Proc. Roy. Soc., (A), 143, 1934, p. 724.

sion des protons dans les conditions de notre expérience est la suivante :

(1) 
$${}_{2}^{4}\text{He} + {}_{1}^{2}\text{H} \rightarrow {}_{2}^{5}\text{He} + {}_{1}^{4}\text{H} + \text{Q}.$$

Le neutron lié dans le deutéron peut, à l'instant du choc, se fixer sur l'hélion formant le noyau <sup>5</sup>He, tandis que le proton libéré est projeté. L'énergie maxima des protons projetés dans nos expériences étant 3,2 ± 0,4 MeV (rayons α incidents de 4.5 MeV), nous trouvons pour Q la valeur — 0,1 ± 0,30 MeV, à laquelle correspond la masse de <sup>5</sup>He égale à 5,0106 ± 0,0005. L'énergie de liaison du neutron et de l'hélion dans le noyau de <sup>5</sup>He est par conséquent de 2,2 MeV, très voisine de l'énergie de liaison du neutron et du proton dans le deutéron. Le rendement de la réaction (1) est du même ordre que celui des projections élastiques des deutérons et voisin de 10<sup>-8</sup> par rayon α.

En vue de confirmer ces résultats, nous avons employé une méthode différente consistant à mesurer et comparer les parcours des particules émises par une cible de paraffine lourde et par une cible de paraffine légère irradiées toutes les deux par les rayons a du polonium (22 millicuries). La direction d'observation fait un angle compris entre 90° et 57° avec la direction des rayons a incidents. Les particules émises de parcours supérieur à 0°m, 9 d'air NTP sont décelées à l'aide d'un compteur à boule sensible uniquement aux particules lourdes ionisées. Si les conclusions précédentes sont exactes, nous devions nous attendre, dans les conditions de l'expérience, à observer avec la cible de paraffine lourde des protons de transmutation ayant des parcours jusqu'à 7°m d'air NTP, tandis qu'avec la cible de paraffine légère après 2°m,5 de parcours nous ne devions plus observer de particules du tout.

Les courbes d'absorption résultant de nos expériences montrent effectivement qu'avec la cible de paraffine lourde le parcours maximum des particules émises est très voisin de 6°, 5, et qu'avec la cible de paraffine légère au delà de 3° nous n'observons plus de particules. On observe, en outre, en deçà de 2°, 5, les valeurs de parcours des rayons a réfléchis par les atomes de carbone des cibles (1°, 45), ainsi que celles de protons (2°, 0) et des deutérons (2°, 4) projetés élastiquement, conformément à ce que l'on prévoit par le calcul. On peut aussi déduire de ces courbes que le nombre de deutons projetés et celui de protons de transmutation sont, dans le rapport de 7 à 4, pas très éloigné de ce que nous avons trouvé par la méthode de la chambre de Wilson.

En définitive, ces expériences démontrent la formation du noyau <sup>5</sup>He de masse 5,0106 ±0,0005, par conséquent stable vis-à-vis de l'émission d'un neutron (\*). L'hélium accumulé dans l'écorce terrestre étant d'origine radioactive, il est naturel qu'il ne contienne pas en proportion appréciable l'isotope de masse 5. Quelle que soit la stabilité de <sup>5</sup>He vis-à-vis d'une désintégration par électron, conduisant à la formation d'un noyau <sup>5</sup>Li, nous pouvons admettre que la lacune qui existait jusqu'ici dans la série des nombres de masse des isotopes des éléments est comblée.

EFFET RAMAN ET CHIMIE. — Sur la structure de quelques aldéhydes halogénées et d'un dérivé méthoxylé. Note (¹) de MM. Albert Kirrmann et Jean Lichtenberger, transmise par M. Robert Lespieau.

L'un de nous (²) a attiré l'attention sur les propriétés chimiques un peu inattendues des aldéhydes α, β-dichlorées I. La fonction aldéhyde y paraît assez inerte, et l'on pouvait douter de leur structure.

L'effet Raman devait permettre de résoudre ce problème, grâce à l'existence d'une raie caractéristique de la liaison C = O. Le composé étudié est l'éthyl-2-dichloro-2-3-hexanal (°).

Le spectre Raman nous a donné une raie intense à 1739 cm<sup>-1</sup>, ce qui confirme d'une façon très nette la formule aldéhydique 1. Il faudra donc chercher ailleurs l'explication de l'inertie chimique de ce corps.

D'autres aldéhydes halogénées avaient présenté quelques anomalies de

<sup>(\*)</sup> Remarquons que, si l'on admet pour <sup>9</sup>Be la masse 9,0149, ce noyau serait stable vis-à-vis d'une désintégration en <sup>5</sup>He + <sup>6</sup>He, sous la condition que la masse de <sup>5</sup>He soit 5,0110, valeur comprise dans les limites d'erreurs que nous donnons.

<sup>(1)</sup> Séance du 20 avril 1938.

<sup>(2)</sup> LICHTENBERGER et NAFTALI, Bull. Soc. Chim., 4, 1927, p. 325.

<sup>(3)</sup> Voici ses constantes, non signalées dans le travail précité.

Eb<sub>13</sub> 93-97°;  $d^{21}$  1,107;  $n_0^{24}$  1,4622; réfr. mol. tr. 48,93; calc. 48,89. — Analyse, Cl % tr. 36,3; calc. pour C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>OCl<sup>2</sup> 36,0.

réaction. Les aldéhydes z-bromées (\*), malgré quelques réactions aldéhydiques normales. n'avaient pas permis d'obtenir des phénylhydrazones. Il convenait donc également de vérisier leur structure par un spectre. Là encore, une raie à 1727 consirme la formule aldéhydique.

Il est à remarquer que l'halogène augmente la fréquence du carbonyle (1716 pour l'aldéhyde acétique). Le chloral a donné 1760 (5). Cet effet s'oppose donc à celui qu'exercent les halogènes sur la liaison éthylénique, dont la fréquence est toujours abaissée.

Les dichloraldéhy des avaient conduit facilement à des dérivés diméthoxylés, auxquels on devait attribuer la structure II. Mais l'étude chimique a révélé une inertie encore plus nette de la fonction aldéhyde. Cette fois, le spectre Raman n'a effectivement fourni aucune raie dans la région des liaisons multiples. La formule II est donc à rejeter. L'hypothèse la plus simple nous conduit à une formule cyclique, III ou IV. Nous sommes en droit de conclure que l'anomalie de structure pressentie existe réellement, et qu'elle est localisée dans la réaction du méthylate de sodium sur le dérivé dichloré.

L'action des amines sur les bromo-aldéhydes avait déjà montré (\*) que l'attaque directe de l'halogène était peu probable, mais que l'effet primaire devait être l'addition sur la fonction aldéhyde. De même, nous pouvons supposer ici la formation d'un hémiacétal sodé

$$R_1 - CHCl - CR_2Cl - CH(OCH^3)ONa$$
,

qui se cycliserait ensuite avec élimination de ClNa. Cela est possible de deux façons, avec formation du type III ou du type IV. Une raie nette à 1268, dans la région des fréquences caractéristiques des oxydes d'éthylène ( $^6$ ), peut étayer la formule IV. Cependant, la résistance des aldéhydes  $\alpha$ -bromées au méthylate de sodium en fait douter. La comparaison avec les aldéhydes  $\beta$ -halogénées ne permet pas de conclure, à cause de l'enlèvement d'hydracide qui se produit dans les exemples étudiés ( $^7$ ).

Voici les spectres des trois composés :

Ethyl-2-dichloro-2,3-hexanal, 336 ffl, 371 f, 399 af, 431 f, 594 f, 655 af, 684 m, 837 f, 894 af, 988 f, 1058 af, 1215 af, 1312 m, 1439 F, 1459 F, 1739 aF, 2877 aF, 2944 Ffl;

<sup>(4)</sup> KIRRMANN, Ann. Chim., 10e série, 11, 1929, p. 223.

<sup>(5)</sup> Dadieu et Kohlrausch, Monatsh. f. Chemie, 57, 1931, p. 225.

<sup>(6)</sup> Lespieau et Mile Gredy, Bull. Soc. Chim., 53, 1933, p. 769.

<sup>(7)</sup> Kirrmann, Goudard et Chahidzadeh, Bull. Soc. Chim., 2, 1935, p. 21.

Dérivé diméthoxylé du précédent, 488 ffl, 569 affl, 898 f, 915 m, 1001 af, 1040 f, 1268 f, 1301 m, 1449  $\pm$  11 bTF, 2828 f, 2877 f, 2909 f;  $\alpha$ -bromo-hexanal, 538 m, 684 af, 873 f, 893 af, 1169 m, 1307 af, 1384 f, 1442  $\pm$  15 baF, 1727 F.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution des acides quinaldiniques.

Note (1) de M. V. M. MITCHOVITCH.

Par condensation de l'acide isatique avec l'éther acétylacétique, Pfitzinger (2) a obtenu un acide quinaldinedicarbonique qu'il pense être probablement l'acide quinaldinedicarbonique-3,4 (P. F. 236-237°, 245°).

Par condensation de l'acide isatique avec l'acide acétonedicarbonique, Engelhard (3) n'a pas obtenu un acide quinaldinetricarbonique, comme l'on aurait pu attendre, mais un acide quinaldinedicarbonique. Selon l'auteur cet acide pourrait être soit l'acide quinoléineacétique-2 carbonique-3, soit l'acide quinoléineacétique-2 carbonique-4 (P. F. 228-229°).

Dans une étude sur la condensation de quelques acides cétoniques avec l'acide isatique, nous avons d'abord répété la condensation de l'acide isatique avec l'acide acétonedicarbonique, puis avec l'éther acétylacétique. En comparant les propriétés des acides obtenus par les deux voies nous avons trouvé que les deux acides sont identiques :

1° Les deux acides, régénérés de ses esters diméthyliques, fondent, sous les mêmes conditions de chauffage, à la même température et leur mélange fond aussi à la même température. Étant donné que les deux acides, chauffés longuement, se décomposent à une température bien inférieure à la température de fusion, on peut trouver, en variant la vitesse de chauffage, les points de fusion différents comme Pfitzinger l'a indiqué.

2° Les deux acides cristallisent en aiguilles blanches avec une molécule d'eau de cristallisation.

3º Les deux acides perdent l'eau de cristallisation par le chauffage à 100º dans le vide (0mm,05).

4° Les deux acides ne peuvent pas être éthérifiés par les méthodes habituelles, mais nous avons préparé l'ester diméthylique de deux acides par l'action du sulfate de diméthyle sur le sel potassique de l'acide corres-

<sup>(1)</sup> Séance du 21 mars 1938.

<sup>(2)</sup> J. f. prakt. Chem., 56, 1897, p. 316.

<sup>(3)</sup> J. f. prakt. Chem., 57, 1898, p. 476.

pondant dans l'alcool méthylique. Les esters de deux acides, ainsi que leur mélange, fondent à la même température, 61-62°; ils distillent sans décomposition dans le vide élevé et cristallisent bien dans l'éther de pétrole (Éb. 36-70°).

5° Les picrates de deux esters, cristallisés dans l'alcool méthylique, fondent, ainsi que leur mélange, à la même température, 156°.

Or, il n'y a aucun doute qu'il se forme, dans les deux cas, le même acide quinaldinedicarbonique.

Quant au mécanisme de la condensation de l'acide acétonedicarbonique avec l'acide isatique, il ne se forme pas d'abord, d'après notre opinion, un acide quinaldinetricarbonique qui perd ensuite une molécule de CO<sup>2</sup> comme l'indique Engelhard, mais il se forme, au cours de la réaction, l'éther acétylacétique qui réagit ensuite en donnant l'acide quinoléine dicarbonique.

Il est très probable, pour des raisons indiquées par Pfitzinger et vu la difficulté de l'éthérification, que cet acide est l'acide quinaldinedicarbonique-3,4. Nous nous sommes proposé de démontrer sa constitution en la synthétisant par une autre voie.

CHIMIE ORGANIQUE. — Les éthers thiolearbamiques (alcoyl-S-thiouréthanes) et leurs transformations en halogénures d'acides alcoylsulfoniques. Note (1) de MM. MARTIN BATTEGAY et ROBERT KREBS, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'une étude sur les éthers thiolcarbamiques (2), nous avons pu préciser les circonstances qui, par l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools, monent soit aux éthers thionecarbamiques (xanthogèneamides)  $R = O - CS = NH^2$ , soit aux isomères thiolcarbamiques (alcoyl-S-thiouréthanes)  $R = S = CO = NH^2$ .

Certaines particularités de ces thiouréthanes nous ont incités à rapprocher leur comportement chimique de celui des isothiourées R -- S(C:NH)NH² de structure semblable qui, nous le rappelons, sont, en général, décomposées sous l'action des alcalis, et constituent, au contraire, sous la forme de sels, c'est-à-dire en présence d'acide, des composés relativement stables (³).

<sup>(1)</sup> Séance du 14 mars 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 206, 1938, p. 919.

<sup>(\*)</sup> Beilsteins Handbuch, 4° éd., 3, 1921, p. 192-193; 5° éd., 3, 1929, p. 77-78.

En ce qui concerne les alcoyl-S-thiouréthanes, elles manifestent, du moins dans la série homologue des termes inférieurs, qui va jusqu'à l'amyl-S-thiouréthane, une sensibilité frappante, en milieu aqueux, envers les alcalis les plus divers, qu'il s'agisse de craie, de bicarbonates, de carbonates et, à plus forte raison, d'hydroxydes alcalins. La même réactivité apparaît, d'ailleurs, avec l'eau pure, lentement à froid, rapidement à chaud, et se traduit, en principe, par la formation de mercaptan, d'ammoniac et d'anhydride carbonique.

$$R - S - CO - NH^2 + H^2O \rightarrow R - SH + CO^2 + NH^3$$

Cette décomposition des alcoyl-S-thiouréthanes joue également, ce n'est pas douteux, dans la réaction avec le plombite de soude qui permet de les déceler en traces à côté de xanthogèneamide. L'alcoyl-S-thiouréthane fournit, en effet, déjà à froid, et presque instantanément, un précipité jaune de mercaptide de plomb, tandis que la xanthogèneamide ne réagit qu'à chaud, et donne du sulfure de plomb.

La sensibilité si marquée des alcoyl-S-thiouréthanes, en présence d'eau, vis-à-vis des alcalis, l'est toutefois beaucoup moins, et disparaît, le cas échéant, pour ainsi dire complètement, dans l'alcool anhydre.

Quant à l'action des acides et en accord avec l'allure correspondante des iso-thiourées, elle se traduit nettement, par un effet stabilisant sur les solutions aqueuses diluées des alcoyl-S-thiouréthanes. Dans le cas du terme éthylé, les conditions de stabilisation optimum sont assurées par une acidité qui correspond approximativement à un pH = 3,0.

Les acides plus concentrés, par contre, provoquent, aussi bien en milieu aqueux qu'alcoolique, une décomposition semblable à celle des alcalis.

Un parallélisme plus net encore du comportement des iso-thiourées et des alcoyl-S-thiouréthanes trouve son expression dans les résultats de l'action de l'eau de chlore ou de brome.

T. B. Johnson et J. M. Sprague (\*) montrent que cette action, pratiquée sur les solutions aqueuses des sels des iso-thiourées, conduit à un clivage de la liaison entre le carbone et le soufre, et à la formation d'halogénures d'acides alcoyl-sulfoniques.

Ces mêmes halogénurés d'acides s'obtiennent, dans des conditions très semblables, et avec la plus grande facilité, par action du chlore ou du brome sur la suspension aqueuse des alcoyl-S-thiouréthanes.

$$R - S - CO - NH^2 + 3Cl^2 + 3H^2O \rightarrow R - SO^2Cl + CO^2 + NH^4Cl + 4HCl.$$

<sup>(\*)</sup> Journ. Am. Chem. Soc., 58, 1936, p. 1348-1352; 59, 1937, p. 1837.

Exemple 1. — La suspension de 186 de méthyl-S-thiouréthane, dans 200cm² d'eau, est soumise, sous bonne agitation et à une température ne dépassant pas 10°, a un courant assez rapide de chlore. Celui-ci est instantanément absorbé, et dès qu'un excès se manifeste par une coloration jaune persistante, la transformation en sulfochlorure, qui se dépose sous forme d'huile blanchâtre, est terminée. L'huile est extraite à l'éther puis, à la suite d'un traitement avec une solution de bisulfite de sodium à 5 pour 100, d'un lavage à l'eau et d'un séchage, distillée éventuellement sous pression réduite. Le rendement est de 258 de chlorure d'acide méthyl-sulfonique qui présente tous les critères connus.

Exemple 11. — 85<sup>g</sup> de brome pur sont introduits goutte à goutte, à une température ne dépassant pas 5°, dans le mélange énergiquement brassé de 20<sup>g</sup> de n-propyl-Sthiouréthane et 250<sup>cm²</sup> d'eau. En fin d'opération, la liqueur de réaction orangée est traitée comme dans l'exemple I. Elle conduit à 25<sup>g</sup>, 4 de bromure de l'acide-n-propylsulfonique, huile distillant sous 12<sup>mm</sup> à 89-90° et qui, avec l'ammoniac, fournit la sulfamide fusible à 52°. Trouvé pour 100, Br 42,61; calculé pour C³H<sup>7</sup> — SO²Br, Br 42,75 pour 100.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — Sur la transformation des matières oléagineuses en mélanges de carbures. Note de M. Édouard Legé.

Divers auteurs ont essayé de transformer les matières grasses en carbures.

Mailhe (') a opéré sur des glycérides à une température élevée donnant lieu à de faibles rendements en produits condensables (généralement moins de 50 pour 100).

Ammann (2), entre autres, a publié un travail important sur la carbonisation directe des graines coloniales, mais, bien qu'opérant à une température relativement basse, ses rendements en produits condensables n'ont pas dépassé 36 pour 100 dans le cas particulier des arachides en coques.

L'absence d'analyse complète des produits obtenus par Mailhe ne permet pas de se faire une idée de la désoxydation du produit global de l'opération. En ce qui concerne les goudrons obtenus par Ammann, ce dernier auteur y révèle la présence de phénols (massive), d'acides carboxylés et d'aldéhydes.

Nous avons pu réaliser la transformation pratiquement totale des glycérides et des protéines des graines en un mélange de carbures, relever les

(1) Annales de Chimie, 17, 1922, p. 304.

<sup>(2)</sup> L'Agronomie coloniale, Ministère des Colonies, nos 207 à 209, mars à mai 1935.

rendements au maximum et récupérer le carbone de pyrogénation sans adultération par les réactifs (3).

Il nous a paru nécessaire d'opérer en plusieurs temps.

Le premier temps consiste en une pyrogénation des graines dans un four mécanique qui réalise le déplacement des matières vers le point chaud (600° C. environ) en mème temps que l'enlèvement immédiat et la condensation des matières volatiles par la circulation forcée en circuit fermé des gaz de pyrogénation. On obtient ainsi un goudron primaire et du coke pur.

Le deuxième temps consiste en un chauffage de ce goudron dans des conditions analogues aux précédentes, après empàtage dans une masse de contact formée essentiellement d'un mélange de sels alcalins et alcalinoterreux dérivés d'acides faibles et d'oxydes amphotères, parmi lesquels nous employons le plus fréquemment des aluminates et des silicates. On condense ainsi un mélange de liquides presque complètement désoxydés et la masse de contact peut être réutilisée.

Ce double mode opératoire, essayé à l'échelle du laboratoire, nous a donné, en général, pour le premier temps un rendement en goudrons déshydratés nettement supérieur à celui du pressage direct des graines; le second temps conduit à des rendements de transformations moyens de 75 pour 100 en carbures par rapport au goudron primaire déshydraté.

Dans des appareils capables de traiter 100 à 150ks de graines par jour, nous avons pu transposer ces résultats à l'échelle semi-industrielle. Nous donnons, dans cette première Note, les caractéristiques complètes du premier temps réalisé sur des fruits d'arachides en coques de Foundiougne (Sénégal).

.. Trois opérations ont ainsi fourni

Date.	Goudron.	Eau.	Coke.	Débit à l'heure.
19 février 1938	. 53,45	8,77	. 22,58	kg 2
26 février 1938		10;17	25,45	., 5
5 mars 1938	49,07	10,77		. ] - 5

Le goudron a été pesé, après décantation de plusieurs heures à 70°C.; il présente les caractéristiques suivantes que nous comparons à celles des huiles de pression:

<sup>(3)</sup> Brevet français nº 812.006, Addition nº 47.961.

		Indices			e .	
	de saponi- fication.	d'iode.	d'acides libres.	Insaponi- nifiables.	Der	sitė.
Goudron primaire		98,4	90	26,9	0,976	à 21°,5
Huile de pression	193	84,4	. 14	0,75	0,917	à 15°
	Ana	ılyse élé	mentaire			
	C.	H.	,	0.	S.	Az.
Goudron primaire	. 77,5	. 9,	9	7,75	0,6	4,25
Huile de pression	76,6	12,	r - " r)	(	0,012	

L'eau de distillation contient 3, 12 pour 100 d'azote.

Cette première opération a donc déjà amorcé la destruction des groupements acides et la production de carbures, en partie éthyléniques, qui sera complétée dans la seconde phase.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Numération chromosomique et évolution nucléaire chez deux Tetrastigma (Ampélidacées). Note de M. André Eichhorn, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Les caractères utilisés pour distinguer entre eux les différents genres d'Ampélidacées sensu stricto ne permettent pas toujours une distinction facile et nette. Aussi les systématiciens placent-ils certains végétaux de cette famille tantôt dans un genre, tantôt dans un autre. Le cas s'est produit pour Cissus quadrangularis, que d'aucuns considèrent comme un Vitis et il en a été de mème pour Tetrastigma Voieriana Pierre ex Gagnep. qui fut appelé Vitis par Baltet et Cissus par Viala. Il pouvait être intéressant de rechercher si l'étude caryologique serait susceptible de fournir des renseignements capables d'aider le systématicien dans les questions de nomenclature. C'est dans ce but que j'ai entrepris l'examen de deux Tetrastigma existant dans les serres du Muséum, T. Voieriana, originaire de l'Indochine et T. rumiscispermum, originaire de l'Himalaya.

Dans les deux espèces, la structure du noyau et sa division sont comparables. La cavité nucléaire est occupée par une substance peu chromatique, teintée légèrement en gris violacé après coloration à l'hématoxyline et dans laquelle baigne une quantité élevée de granules chromatiques de tailles fort différentes et de formes diverses, indépendantes les unes des autres, aspect qui rappelle suffisamment celui des noyaux interphasiques

des Gymnospermes, à cette différence près que ces derniers paraissent plus riches en chromatine et davantage pourvus de très fines granulations. Il y a généralement deux nucléoles sphériques, parfois trois ou bien un seul. Leur position est quelconque et ils n'offrent aucun caractère particulier.

Grâce à la réaction de Feulgen, suivie de la coloration élective des nucléoles par le vert lumière, il est possible de voir qu'il n'existe aucune relation entre ceux-ci et les autres éléments nucléaires. A aucun moment les granulations chromatiques du noyau quiescent, ni plus tard les chromosomes en formation ou définitivement constitués, ne sont en contact avec les nucléoles. Ceux-ci persistent jusqu'en fin de prophase sans avoir subi de modifications et jusqu'à leur disparition, brusque sans doute, ils conservent un aspect fort régulier. Il est curieux de constater que même une coloration double aussi nettement élective que celle fournie par la méthode Feulgen vert lumière ne permet pas de se rendre compte du devenir des nucléoles au moment de la métaphase.

Au début de la prophase plusieurs granules se soudent pour constituer un chromosome. Ils semblent tout d'abord être réunis les uns aux autres par des portions achromatiques. L'ensemble acquiert progressivement la même chromaticité à mesure que la prophase s'avance et que les contours de l'élément chromosomique se régularisent.

Ces diverses modifications s'opèrent lentement et l'on rencontre tous les stades conduisant à la formation du chromosome définitif. Il n'a pas été vu de clivage prophasique, la fissuration ne s'opère donc que sur les chromosomes en métaphase.

Ceux-ci ont la forme de V à branches très évasées et paraissent tous sensiblement de même taille. Aucun d'eux ne présente de caractère distinctif. Leur nombre est de 52 dans les tissus somatiques, chez les deux Tetrastigma. Or, pour les différentes espèces de Vitis, le nombre diploïde de chromosomes rencontré jusqu'ici est de 38. Par conséquent, il semble tout à fait indiqué de considérer les espèces étudiées ici comme devant être rapportées au genre Tetrastigma. D'autres caractères d'ordre caryologique permettront, sans doute, de distinguer entre eux les divers genres d'Ampélidacées, à en juger par les premiers résultats obtenus par ailleurs.

Au cours de l'anaphase, le chromosome ne paraît subir aucune modification. En télophase, on assiste à sa fragmentation. En fait, certaines parties de l'élément chromosomique perdent leur chromaticité, ce qui n'est autre chose que le phénomène inverse de celui de la prophase, tandis que d'autres la conservent et l'on voit alors la cavité nucléaire remplie à

nouveau de granulations chromatiques de tailles et de formes différentes, disposées sans ordre apparent et distinctes les unes des autres, cependant que le suc nucléaire se reforme, sans doute à partir de certaines parties des chromosomes eux-mêmes et que réapparaissent les nucléoles.

HYGIÈNE. — Cancers primitifs du poumon provoqués chez les souris par les huiles légères du goudron de houille. Note de MM. André Kling, Nicolas Samssonow et Margurrite Heros, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Depuis plusieurs années déjà nous avons entrepris une étude systématique et comparative des pouvoirs cancérigènes des divers goudrons de houille et aussi de leurs produits de fractionnement. Parmi les premiers résultats intéressants que nous avons obtenus, nous voulons relater, dans la présente Note, ceux relatifs aux produits dit huiles légères, produits passant approximativement entre 75 et 200°. Nous avons plus spécialement fait porter notre étude sur l'un d'eux, que nous avons reconnu être particulièrement actif et qui provient de la distillation de la houille dans un four à chambre incliné d'usine à gaz.

Appliquée, à l'état pur, sur la peau de souris, cette huile légère provoquait rapidement des intoxications aiguës. Après dilution dans 10 volumes de Nujol (') le mélange a puêtre employé pendant 8 mois, à raison de deux badigeonnages par semaine, portant sur la peau du dos de souris et cela sans déterminer de ces intoxications aiguës trop nombreuses. Contrairement à ce que l'on constate en utilisant des goudrons complets, dilués dans le Nujol, les solutions d'huiles légères dans cet excipient ne provoquent aucune modification apparente de la peau des animaux.

Nous avons expérimenté sur 60 souris qui ont été observées jusqu'au moment de leur mort naturelle, ou qui ont été sacrifiées in extremis.

Les pièces ont été fixées par les mélanges de Dubosq-Brasil et Hollande et les coupes colorées à l'hématoxyline éosine.

Le premier cancer apparu dans le lot a été constaté 50 semaines après le début de l'expérience.

Antérieurement au premier décès par cancer, 37 souris avaient succombé,

<sup>(</sup>i) Huile de paraffine extra-pure et inactive au point de vue cancérigene.

en général à la suite de maladies pulmonaires inflammatoires. Parmi les 23 souris survivantes 13 ont succombé des suites de cancers pulmonaires (56,5 pour 100).

Ces cancers se présentaient sous forme de petits nodules grisâtres, tantôt légèrement proéminents, tantôt ne dépassant pas le niveau des tissus environnants. Leur grosseur variait entre omm,5 et plusieurs millimètres de diamètre, ils étaient isolés ou multiples, parfois même un lobe entier du poumon était transformé en masse solide. Ces nodules occupaient une position subpleurale; on constatait, sur les coupes, qu'ils pénétraient plus ou moins profondément dans le parenchyme.

L'examen microscopique a montré qu'il s'agissait, dans tous les cas, d'un épithélioma d'origine alvéolaire.

Le pourcentage des cancers primitifs ainsi provoqués a donc été très élevé, le cancer primitif spontané des poumons étant rare chez la souris (2).

En vue de rechercher quelle pourrait être la substance cancérigène, contenue dans les huiles légères de goudron, qui provoquait des cancers primitifs du poumon, sans cependant déterminer aucune lésion de la peau, nous avons traité successivement l'huile légère par SO'H2, puis par NaOH, pour la débarrasser de ses constituants basiques, phénoliques, ou acides, puis nous avons soumis le produit de ces traitements à une succession méthodique de séparations chromatographiques par l'alumine activée, en nous aidant d'examens sous lumière de Wood. Nous avons pu ainsi séparer une portion de la colonne adsorbante présentant un maximum de fluorescence bleu violacé. Après l'avoir fait désorber dans l'alcool pur (spectrographiquement), nous avons déterminé la courbe d'absorption de cette solution alcoolique pour des radiations à l'ultraviolet comprises entre 2300 et 3000 Å et aussi son spectre de fluorescence. Après quoi, nous avons évaporé l'alcool de la solution, redissous le résidu dans le benzène et additionné la solution benzénique d'acide picrique; nous avons obtenu des picrates rouges qui, décomposés par l'eau, ont abandonné un

<sup>(2)</sup> Tyzzer a dénombré 12 cancers primitifs spontanés dans un lot de 500 souris, pourcentage 2,4 pour 100 (J. Med. Res., 17, 1907, p. 155, 199; 21, 1909, p. 479). Syle, Holmes et Wels (ibid., 30, 1914, p. 417) ont observé 160 cas sur 6000 autopsies, pourcentage 2,7. Nos pourcentages sont du même ordre de grandeur que ceux observés par Murphy et Sturm (J. Exp. Med., 42, 1925, p. 696), qui ont relevé 60 à 70 pour 100 cas de cancers primitifs du poumon chez des souris badigeonnées avec des goudrons de houille complets. Voir également L.-M. Schabad, Acta Cancrologica, 1, 1935, p. 335.

résidu dont l'acide picrique a été totalement éliminé. De ce résidu, redissous à nouveau dans l'alcool pur, nous avons déterminé la courbe d'absorption en U. V. et le spectre de fluorescence. Par comparaison de ces divers spectres d'absorption et de fluorescence avec ceux du benzopyrène synthétique pur, nous avons déduit que l'élément cancérigène contenu dans l'huile légère de goudron n'était autre que ledit benzopyrène (3).

Ce fait était assez inattendu car, ce dernier hydrocarbure polycyclique possédant un point d'ébullition élevé, on ne devait pas s'attendre à le rencontrer, même en petites proportions, dans les produits légers de la

distillation des huiles de goudron de houille.

Les expériences dont nous venons de rapporter les principaux résultats prouvent que, contrairement à l'opinion généralement admise, d'après laquelle les fonctions du goudron distillant à température élevée (au-dessus de 300°) seraient seules douées d'un pouvoir cancérigène, les huiles légères de goudron de houille peuvent être considérées comme représentant un facteur étiologique du cancer pulmonaire. Les manipulations dont les huiles sont l'objet, bien que ne faisant pas apparaître de lésions des téguments, peuvent donc néanmoins constituer une source de réels dangers dont les effets ne se manifestent qu'après des délais très longs lorsque les doses d'agent cancérigène ayant agi successivement-ont été très faibles.

De nouvelles expériences en cours sont destinées à préciser quel est le processus d'introduction de la solution cancérigène dans l'organisme.

La séance est levée à 15<sup>h</sup> 25<sup>m</sup>.

E. P.

<sup>(3)</sup> Les détails expérimentaux seront développés dans une autre publication.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1938 (suite et fin.)

Louisiane et Texas. Voyage de la Mission Cavelier de La Salle, par André Chevillon, Fortunat Strowski, Antoine Bernard, Louis Cazamian, Mis de Créqui-Montfort, Edouard Fabre-Surveyer, Maurice Hébert, Gabriel-Louis Jaray, Mst Olivier Maurault, Alfred Martineau, Marcel Moraud, Pcesse Achille Murat, R.-G. Nobécourt, Henri Peyre, Mmss Saint-René Taillandier, Marcelle Tinayre, in Cahiers de politique étrangère. Paris, Paul Hartmann, 1938; 1 vol. 21cm, 5 (présenté par M. G. Perrier).

Actualités scientifiques et industrielles. 574. Radioélectricité. I. Théorie et technique du bruit de fond (Effets Schottky et thermique), par F. Bedeau. Paris, Hermann et Cie, 1937; 1 vol. 25cm (présenté par M. Ch. Fabry).

Description géométrique détaillée des Alpes françaises, par PAUL HELBRONNER. Tome XI. Massifs crientaux de la Haute-Durance et massifs des bassins du Guil et de l'Ubaye. Paris, Gauthier-Villars, 1938; 1 vol. 34cm.

Carte géologique de l'Algérie. Feuille, *Alger-Nord* au 1/500.000°, par Savornin, Dalloni, Royer, Ehrmann, Glangeaud, Flandrin, Deleau, Lucas, Laffitte, Aymé, Bétier, publiée par le Service géologique de l'Algérie, 1938; 1 pl. 100 × 74°.

Carte géologique de l'Algérie. Feuille, Alger-Sud au 1/500.000°, par Savornin, publiée par le Service géologique de l'Algérie, 1938; 1 pl. 100 × 79°m.

Épuration, séchage, agglomération et broyage du charbon, par Ch. Berthelot. Paris, Dunod, 1938; 1 vol. 21em (présenté par M. L. Guillet).

Cours de l'École nationale supérieure d'électricité. Mécanique des fluides, par Henri Villat. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1938; / 1 vol. 25cm, 5.

Centenaire de la naissance d'Armand Gautier. Lecture faite le 26 novembre 1937 devant la Société chimique de France, par MARCEL DELÉPINE. Extrait du Bulletin de la Société chimique de France. Paris, Masson et Cie, 1937; 1 broch. 22cm,5.

Balanced and Unbalanced Haploids in Datura, par Sophia Satina, Albert F. Blakeslee and Amos G. Avery, in The Journal of Heredity, vol. 28, nº 6. Washington, 1937; 1 fasc. 26cm.

Cytologia geographical Distribution of Chromosomal Prime Types in Datura stramonium, par Albert F. Blakeslee, A. Dorothy Bergner and Amos G. Avery. Extrait du volume du Jubilé Fujii. Tokyo, Botanical Institute, 1937; 1 broch. 25cm, 5.

#### ERRATA.

## (Séance du 4 avril 1938.)

Note de M<sup>110</sup> Lucienne Chaumeton, Étude magnétique de la déshydratation de l'hydroxyde cuivrique cristallisé:

Page 1104, ligne 5, au lieu de M. Champetier, lire MM. Champetier et Thuau.